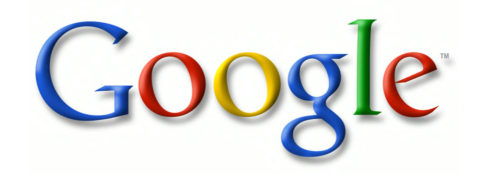
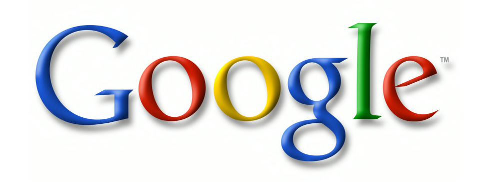
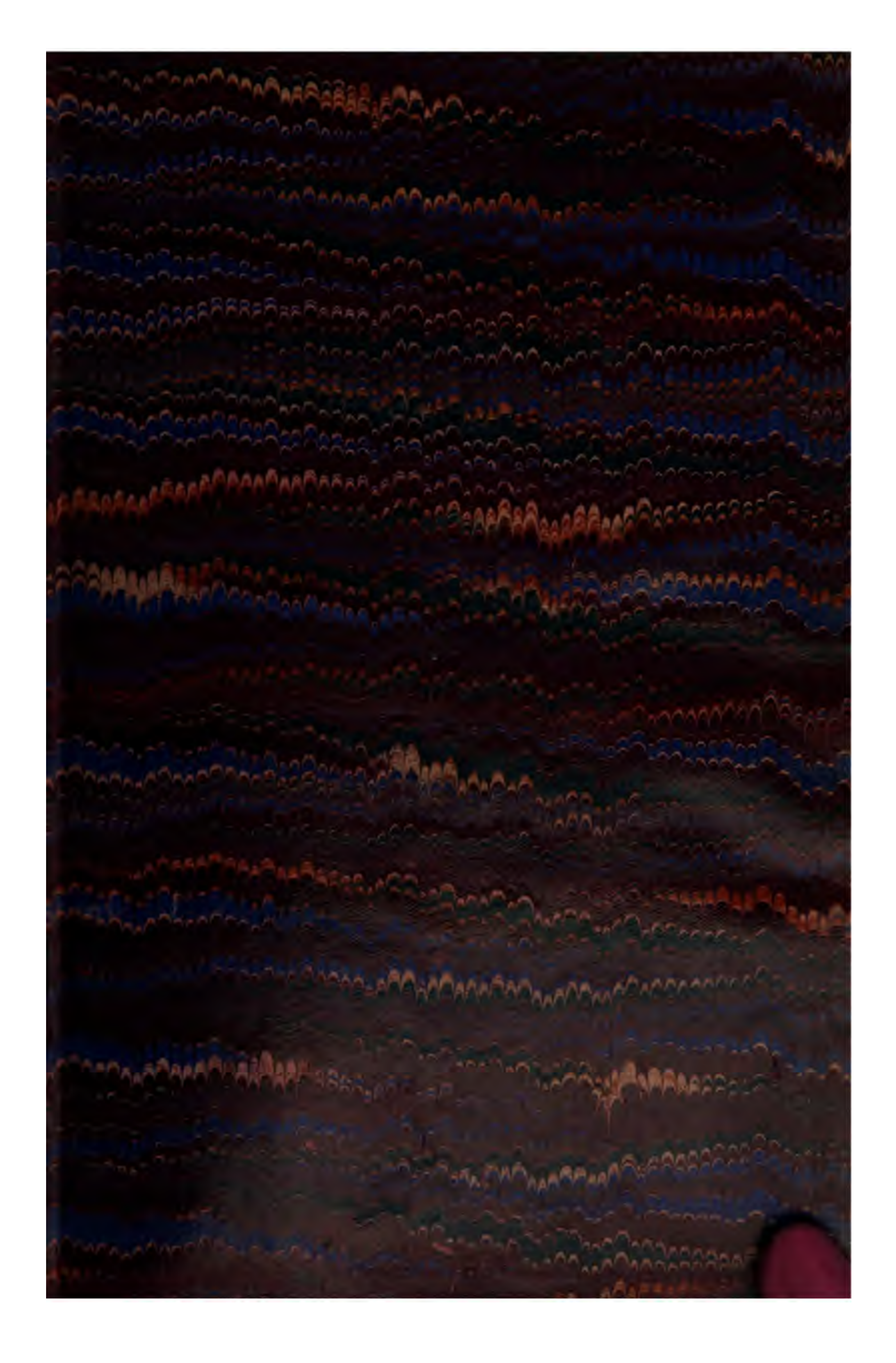











600044622O

Allan J. Walden,

New College,

Oxford.

1902.

RECHERCHES

SUR

LES RAPPORTS RÉCIPROQUES

DES

POIDS ATOMIQUES.

Extrait des *Bulletins de l'Académie royale de Belgique*,
2me série, tome X, n° 8.

RECHERCHES

SUR

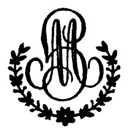
LES RAPPORTS RÉCIPROQUES

DES POIDS ATOMIQUES;

PAR

M. J.-S. STAS,

PROFESSEUR DE CHIMIE A L'ÉCOLE MILITAIRE, MEMBRE DE L'ACADÉMIE ROYALE DE BELGIQUE.

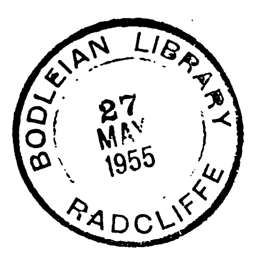


BRUXELLES,

M. HAYEZ, IMPRIMEUR DE L'ACADÉMIE ROYALE DE BELGIQUE.

—

1860.


BODLEIAN LIBRARY
27
MAY
1955
RADCLIFFE

RECHERCHES

SUR

LES RAPPORTS RÉCIPROQUES

DES POIDS ATOMIQUES.

Tous les travaux analytiques entrepris depuis près d'un siècle nous conduisent à admettre que les corps composés possèdent une composition définie, constante, invariable. Aux rapports déduits de ces recherches, on a successivement donné le nom de *nombres proportionnels*, de *proportions chimiques*, d'*équivalents chimiques*, d'*atomes*. L'illustre Berzelius consacra une grande partie de sa vie à fixer le *poids* des proportions chimiques. Ses travaux, à ce sujet, resteront comme des monuments impérissables de sa sagacité et de son génie. Le contrôle minutieux et réitéré auquel j'ai eu la hardiesse, pour ne pas dire la témérité, de les soumettre m'a convaincu que son habileté analytique n'a jamais été surpassée, si tant est que jamais elle ait été égalée par qui que ce soit. Berzelius, on le sait, conclut de ses recherches qu'il n'existe aucun rapport simple entre

le poids des atomes des corps; il resta toute sa vie convaincu de cette vérité.

Dès 1815, le docteur William Prout, dans un mémoire intitulé: ***Du rapport entre les pesanteurs spécifiques des corps dans leur état gazeux, et des poids de leurs atomes***, émit l'idée que le poids des atomes des corps bien déterminés à cette époque, peut se représenter par des multiples du poids de l'hydrogène. Prout eut tant de défiance de l'exactitude de son hypothèse qu'il publia son écrit sous le voile de l'anonyme. Quelle que soit l'opinion que l'on ait sur cette hypothèse, quel que soit le sort que l'avenir lui réserve, il est impossible de ne pas rendre hommage à la rare pénétration de son auteur. Vérité ou erreur, peu importe, elle lui permit de deviner la pesanteur spécifique de l'hydrogène, quarante années avant qu'on l'eût déterminée d'une manière à peu près exacte par la voie de l'expérience.

Au point de vue de la philosophie naturelle, la portée de l'idée de Prout est immense. Les éléments des corps composés que nous considérons comme des corps simples eu égard à leur immutabilité absolue pour nous, ne seraient eux-mêmes que des corps composés. Ces éléments, dont la découverte fait la gloire de Lavoisier et a immortalisé son nom, peuvent être considérés ainsi comme dérivant de la condensation d'une matière unique : nous sommes naturellement conduits à l'unité de la matière, quoiqu'en réalité nous constations sa pluralité, sa multiplicité.

En Angleterre, l'hypothèse du docteur Prout fut presque généralement acceptée comme une vérité absolue. L'ouvrage que publia le professeur Thomas Thomson, de Glascow, pour l'appuyer sur des expériences analytiques, contribua beaucoup à ce résultat. Néanmoins, il n'en fut pas de même en Allemagne et en France. L'immense

prestige qui entourait le nom de Berzelius et la confiance si légitime qu'inspiraient ses travaux sur le poids des atomes en furent incontestablement le motif. En Angleterre même, des doutes s'élevèrent : dès 1833, le professeur Turner, sur l'invitation de l'*Association Britannique pour l'avancement des sciences*, entreprit une série d'analyses, d'où il tira la conclusion que l'hypothèse du docteur Prout n'était point exacte. En 1839, le professeur Penny, à Glascow, arriva à la même conclusion, bien que ses résultats différassent, en plusieurs points, de ceux obtenus par Turner. La détermination que M. Dumas et moi nous fîmes, en 1839 et 1840, du poids atomique du carbone, ramena de nouveau l'attention des chimistes sur ce sujet. L'atome du carbone, déduit de nos synthèses de l'acide carbonique, s'accorde en effet entièrement avec l'hypothèse fondamentale de Prout. Les nouvelles synthèses de l'eau que M. Dumas fit connaître en 1843, et qui furent confirmées par les travaux de MM. Erdmann et Marchand, conduisirent au même résultat.

En 1842 et en 1843, M. de Marignac, de Genève, entreprit une série d'expériences sur les atomes du chlore, du brome, de l'iode, de l'azote, de l'argent et du potassium, dans le but de soumettre la loi de Prout à un nouvel et scrupuleux examen. Le chimiste génevois, dont l'exactitude est généralement reconnue, à l'habileté et à la conscience duquel Berzelius a rendu un hommage justement mérité, a constaté, de la manière la plus certaine, que l'unité admise par Prout est de moitié trop élevée en ce qui concerne le chlore. Mais il déclara résolûment qu'eu égard à l'extrême difficulté qu'il y a d'arriver, dans l'expérimentation, à des résultats d'une rigueur absolue, on ne saurait considérer comme contraires à la loi de Prout les

atomes qu'il a trouvés pour l'argent, le potassium, le brome, l'iode et l'azote. Ainsi, d'après M. de Marignac, le principe pourrait être exact, seulement l'unité devrait être diminuée de moitié.

A la fin de 1857, M. Dumas publia un *Mémoire sur les équivalents des corps simples*. Comme on devait s'y attendre, ce travail produisit une grande sensation. L'illustre chimiste français, se basant sur les travaux de M. de Marignac sur l'argent, trouva que tous les corps bien connus qu'il avait eu l'occasion d'examiner obéissent parfaitement au principe de Prout, lorsqu'on apporte à ce principe certains tempéraments. D'après lui, les corps simples sont des multiples de l'hydrogène ou par 1, ou par 0,5, ou enfin par 0,25. Mon illustre maître accompagna son travail de considérations de philosophie naturelle fort importantes, mais qui n'ont point de rapport avec la question que je me propose de traiter.

Tel est, à l'heure actuelle, l'état des connaissances sur les rapports entre le poids des atomes des corps simples.

Depuis un grand nombre d'années, j'ai consacré tous mes loisirs à élucider ce problème. Je le dis hautement, lorsque j'ai entrepris mes recherches, j'avais une confiance presque absolue dans l'exactitude du principe de Prout. Le doute que j'avais laissé entrevoir dans mon travail sur l'atome du carbone, publié en 1845, m'avait été arraché par le résultat de deux déterminations qui se conciliaient mal avec mes autres synthèses.

Mes investigations ont porté sur le chlore, le brome, l'iode, le fluor, le soufre, l'azote, le potassium, le sodium, le lithium, le calcium, le baryum, le plomb et l'argent. On le conçoit, pendant le long et pénible labeur auquel je me suis livré, j'ai obtenu successivement les résultats

les plus discordants, suivant les corps et les méthodes employés. Tantôt ces résultats concordaient absolument avec le principe de Prout : c'était le cas, par exemple, pour le plomb, l'argent, le sodium et le calcium déterminés en fonction de l'atome du carbone; tantôt ils étaient complétement inconciliables avec cette loi : c'était le cas du plomb déterminé en fonction de l'atome de l'azote et du soufre; de l'argent déterminé en fonction de l'azote et du chlore; du potassium déterminé d'après l'oxygène et le chlore.

J'ose affirmer, sans crainte d'être démenti, que tout chimiste qui s'est livré à des recherches sur le poids des atomes, *s'il a varié ses méthodes*, s'il a cherché le poids de l'atome d'un corps en fonction du poids de l'atome de deux ou de trois corps différents, a rencontré les mêmes difficultés, les mêmes contradictions. Aussi ai-je éprouvé pendant longtemps bien de pénibles perplexités.

Comme je l'ai fait connaître naguère à l'Académie, en la priant de prendre acte de ma déclaration, depuis quelque temps déjà tout doute a disparu de mon esprit. J'ai acquis la conviction complète, la certitude entière, si tant est que l'homme puisse atteindre à la certitude sur un pareil sujet, que la loi de Prout, avec tous les tempéraments apportés par M. Dumas, n'est qu'une illusion, une pure hypothèse formellement démentie par l'expérience. Les chimistes, après avoir examiné le travail dont j'ai l'honneur de présenter en ce moment l'analyse détaillée à l'Académie, s'ils peuvent se dépouiller de leurs préjugés et de leurs préoccupations d'esprit, et s'en tenir à l'expérience, partageront bientôt ma conviction : c'est *qu'il n'existe pas de commun diviseur entre les poids des corps simples qui s'unissent pour former toutes les combinaisons définies.*

Le travail que je livre actuellement au public ne comprend que mes recherches sur l'*azote*, le *chlore*, le *soufre*, le *potassium*, le *sodium*, le *plomb* et l'*argent*. J'ai choisi ces corps, parce qu'ils sont mieux connus, qu'ils forment les composés les plus stables, et que généralement on les fait obéir à la loi de Prout. Je l'ai dit suffisamment, comme le but de mes travaux n'était pas de déterminer le poids de l'atome de ces corps, mais bien le rapport du poids de leur atome, afin de voir s'il existe entre ces rapports un commun diviseur, j'ai employé les méthodes qui, à mon sens, pouvaient le plus sûrement conduire au résultat. Tout en variant ces méthodes, j'ai pris de préférence, autant que possible, celles qui avaient déjà été employées par les chimistes connus par une exactitude éprouvée. J'agissais ainsi pour obtenir un contrôle plus efficace. Il est bien évident que si des résultats suffisamment répétés s'accordent avec ceux obtenus antérieurement, la probabilité en faveur de leur exactitude devient très-grande; si, au contraire, ils diffèrent, on trouve dans l'étude approfondie de toutes les conditions de l'expérience le moyen de s'assurer de quel côté existe la vérité. C'est ainsi que je suis parvenu à découvrir des erreurs commises qui, sans cela, m'auraient incontestablement échappé.

Quoique je n'aie eu pour but que de chercher des rapports de nombres, j'ai fait néanmoins deux déterminations qui, l'une et l'autre, permettent de déduire dès à présent, de toutes mes expériences, le poids de l'atome de ces sept corps simples par rapport à l'oxygène.

On verra plus loin que le poids de ces atomes se rapproche sensiblement de ceux généralement acceptés, sauf, toutefois, pour l'azote.

Les déterminations des rapports ont été faites soit par

la *voie de la synthèse*, soit par *la voie de la double décomposition*. Je n'ai eu recours à l'*analyse* que pour me procurer les éléments nécessaires au calcul des poids atomiques en fonction de l'oxygène.

Avant de faire connaître succinctement mes recherches, je dois m'expliquer sur la quantité extraordinairement élevée de matières que j'ai mise en expérience. Ces quantités effrayeront bien des chimistes; cependant, ce n'est pas à la légère que je me décide à rompre avec leurs habitudes. Dans les annales des sciences, il existe deux exemples que je me permets d'invoquer. M. Dumas, dans son mémoire sur la composition de l'eau, et M. de Marignac, dans son travail sur les atomes du chlore, de l'azote et de l'argent, ont déjà porté à un taux relativement élevé le poids des matières. Moi-même, dans mon mémoire sur l'atome du carbone, publié en 1845, j'ai décuplé le poids des quantités ordinairement employées. Jusqu'ici, à ce que je sache, on n'a pas fait d'objection contre cette manière d'opérer. Pour peu qu'on examine attentivement les poids atomiques généralement admis, et qu'on les compare à ce qu'ils devraient être dans l'hypothèse de Prout, on s'aperçoit bientôt qu'il n'y a que des différences réellement insignifiantes qui les séparent. D'ailleurs, s'il n'en était pas ainsi, il y a longtemps que le problème serait résolu. Mais l'expérience démontre que *le seul moyen de constater avec certitude, et de mesurer exactement de petites différences, consiste à augmenter les quantités qui les produisent, afin de rendre ces différences beaucoup supérieures aux erreurs que comportent les observations dont on doit les déduire.* On pourrait croire que les difficultés des recherches croissent avec l'augmentation des quantités. Les chimistes qui voudront se donner la peine de vérifier mes

résultats dans toutes les conditions où je me suis placé, se convaincront bientôt que c'est une grave erreur. Le seul inconvénient réel résultant de l'emploi de grandes quantités de matière est la durée de l'expérience qui, dans certains cas, croît presque comme les quantités; mais, en revanche, si l'on parvient à mener l'expérience à bonne fin, le résultat entraîne avec lui la conviction, parce qu'il n'est susceptible que d'une seule interprétation : tandis qu'en employant de moindres quantités, on est toujours disposé à mettre sur le compte de l'erreur inévitable de l'expérience les petites différences constatées, on reste dans l'incertitude, et de plus, on s'expose à méconnaître la vérité que l'on cherche.

En examinant les travaux effectués sur les poids atomiques, j'ai souvent regretté de ne pas y rencontrer tous les détails des expériences. J'ai été privé ainsi des moyens de m'assurer jusqu'à quel point les résultats méritent la confiance qu'on leur accorde. Voulant, en ce qui concerne les résultats de mes recherches, fournir à tous les moyens de les contrôler et de les corriger au besoin, j'ai cru devoir exposer minutieusement dans mon mémoire toutes les conditions dans lesquelles mes déterminations ont été faites. Ainsi, j'ai fait connaître exactement les balances et les poids dont je me suis servi pour les pesées, les moyens employés pour garantir l'exactitude des pesées des matières et des vases, et pour conserver l'intégrité du poids des vases pendant et après l'expérience, j'ai indiqué la nature du vase dans lequel l'opération a été faite. J'ai donné les procédés à l'aide desquels j'ai préparé les matières soumises à l'expérience, les matières que je faisais réagir sur elles, et enfin les méthodes employées pour rechercher la pureté des unes et des autres.

Il m'est impossible de reproduire dans cette analyse le détail complet de mes expériences. Je me bornerai donc à communiquer les faits indispensables pour apprécier la valeur de mes recherches et la confiance qu'elles peuvent inspirer.

DES MOYENS DE PESAGE.

Quatre balances et deux séries de poids ont servi à toutes mes pesées. L'une des balances, construite par le célèbre mécanicien français Gambey, porte *un* kilogramme dans chaque plateau et accuse sous cette charge *cinq dixièmes* de milligramme. Les trois autres ont été confectionnées par M. Sacré, mécanicien du Musée de l'industrie à Bruxelles. La plus grande de ces trois balances, qui a été construite expressément pour mes recherches, supporte une charge de *cinq* à *six kilogrammes* dans chaque plateau et accuse avec certitude sous cette charge énorme une différence de poids de *un* milligramme. Chargée de *deux* à *trois kilogrammes* dans chaque plateau, elle dévie d'une manière très-notable avec une différence de poids de *trois* à *quatre dixièmes de milligramme.* La deuxième balance supporte *cinq cents grammes* dans chaque plateau et permet de constater une différence de *deux dixièmes de milligramme.* Enfin la troisième, qui est une *balance d'essai*, accuse d'une manière constante, sous une charge de *vingt-cinq* grammes dans chaque plateau, *un trente-troisième de milligramme.* Je ne pense pas qu'il existe nulle part une série de balances qui, pour la sensibilité et la constance des pesées, soient comparables à celles que je viens d'indiquer. Tous les chimistes qui ont eu l'occasion de les examiner ont partagé cette manière de voir. Aussi je n'hésite pas à décla-

rer qu'elles font honneur à M. Sacré et j'ajouterai que je suis heureux de pouvoir rendre ici ce témoignage de son habileté.

Les deux séries de poids dont j'ai disposé sont, l'une de *platine*, l'autre de *laiton*. La série de platine comprend le kilogramme et toutes ses subdivisions jusqu'au *demi-milligramme*. Elle a été construite par M. Gambey sous la direction de M. Arago. Elle constitue l'étalon de deuxième ordre de l'État belge. J'ai eu l'occasion d'en constater la parfaite conformité avec le prototype de platine conservé à la Chambre des représentants, construit également par M. Gambey, et comparé par M. Arago avec le kilogramme prototype déposé aux archives de l'État à Paris. L'autre série de poids a été ajustée par moi avec tous les soins possibles sur les étalons de platine. Les subdivisions du milligramme jusqu'au dixième de ce poids ont été faites à l'aide d'un fil d'argent laminé.

Afin de pouvoir réduire toutes mes pesées au vide, j'ai déterminé la pesanteur spécifique des poids de platine et de laiton. J'ai trouvé ainsi que le kilogramme de platine déplace 47 centimètres cubes d'air, et le kilogramme de laiton 125 centimètres cubes. Ce sont ces deux données qui ont servi à tous mes calculs, soit que j'aie pesé les corps dans l'air et que j'aie opéré la correction sur les poids et sur la matière, soit que j'aie pesé les corps dans le vide et que j'aie fait subir la correction aux poids seulement.

DES PESÉES.

Toutes les fois que la nature des matières n'y a pas apporté un obstacle absolu, j'ai effectué leur pesée dans l'air, en plaçant comme contre-poids du vase qui les ren-

fermait un autre vase de même nature, de même surface et autant que possible de même poids que celui auquel il était destiné à faire équilibre. La différence de poids était suppléée par une addition de même matière. Je n'ai eu recours aux pesées faites dans le vide que comme contrôle, ou bien lorsque j'avais affaire à des matières hygrométriques ou capables de condenser de l'air. Pour les pesées dans le vide, je me suis conduit différemment suivant la forme des vases qui renfermaient les matières et suivant la nature des produits que j'avais à y faire réagir. Lorsque l'opération se faisait dans des tubes de verre, ceux-ci, contenant les matières, étaient introduits dans un cylindre de verre muni d'un ajutage métallique et d'un robinet pour pouvoir y opérer le vide. J'opposais comme contre-poids à ce cylindre, un autre absolument identique quant à son volume extérieur, à la forme et aux matières qui le constituent. Enfin je prenais toutes les précautions qui ont été indiquées pour la première fois par M. Dumas pour faire avec sécurité une pesée dans le vide et obtenir des poids toujours constants. Lorsque la forme des vases ne se prêtait pas à ce mode de procéder, j'appliquais soit un ajutage métallique sur l'ouverture du vase, à l'aide d'une matière résineuse, soit une fermeture de caoutchouc *naturel* muni d'un robinet. Dans ce dernier cas, je prenais soin de me servir, comme moyen de ligature, soit d'un fil épais de platine légèrement *aplati*, soit d'un fil épais d'argent ou de cuivre rouge également *aplati*. Afin d'éviter l'influence de l'air sur le caoutchouc, car dans l'air le caoutchouc augmente de poids en s'emparant de l'oxygène, je tournais le fil métallique en spires tellement rapprochées que la surface en était entièrement couverte. Un système de ce genre tient parfaitement le

vide, ***surtout lorsqu'on a soin de dépolir la surface du verre sur laquelle le caoutchouc doit s'appliquer.***

J'établissais l'équilibre à l'aide d'un appareil absolument identique à celui-ci pour le volume extérieur et la nature de la surface. Ce système, suspendu dans une grande cage au-dessous de la balance, flottait librement dans de l'air tenu aussi sec que possible et abrité, à l'aide de cloisons épaisses de bois, de toute cause de mouvement, soit par des courants, soit par la chaleur. MM. Dumas et Regnault ont déjà prouvé qu'en pesant un pareil système, l'équilibre, une fois établi, se maintient indéfiniment.

Toutes les fois que mes appareils ont tenu parfaitement le vide (ce qui est beaucoup plus difficile à obtenir qu'on ne le suppose), j'ai eu l'occasion de constater l'exactitude de cette observation.

Dans toutes mes pesées dans le vide, la tension interne a été, avant et après l'expérience, de $0^{m},0025$ à $0,^{m}003$: la pompe pneumatique ne permettait pas d'aller au delà.

J'ai déjà dit plus haut qu'à moins d'une nécessité absolue, j'ai effectué les pesées dans l'air, parce que j'ai constaté, de la manière la plus certaine, que des vases pleins d'air présentent toujours des poids invariables, du moment que les surfaces des systèmes qui se font équilibre se trouvent dans les mêmes conditions.

Lorsqu'on a changé ces conditions, soit par une élévation un peu considérable de température, soit par le frottement, il faut un temps assez long pour les ramener à leur état primitif. Ainsi, un tube de verre dur de 60 à 80 centimètres de longueur sur 2 à 2,5 centimètres de diamètre, après avoir été chauffé fortement, exige de *deux* à *trois heures* de séjour dans la cage de la balance avant de présenter un poids invariable. Des vases de verre de 1

à 4 litres de capacité, après avoir été chauffés ou frottés, ne possèdent de poids constant qu'au bout de *cinq* à *huit* heures de séjour dans la cage de la balance.

Le platine *poli*, chauffé *en dehors des atteintes des flammes*, reprend très-rapidement son poids primitif. Mais ce même métal plus ou moins dépoli reprend son poids beaucoup plus lentement que le verre et que la porcelaine.

DES VASES EMPLOYÉS DANS LES DÉTERMINATIONS.

J'ai eu recours à des vases de platine toutes les fois que la nature des opérations me l'a permis. Hors de là, je n'ai pris pour mes déterminations que des vases et des tubes de verre de Bohême. Berzelius a souvent émis des doutes sur l'inaltérabilité des vases employés dans les analyses. D'après mon expérience, ce doute est parfaitement fondé. J'ai trouvé, en effet, que le poids des tubes, des cornues, des ballons de verre et même de verre dur de Bohême, peut changer très-notablement, soit par des flammes, soit par l'action des agents chimiques que l'on croit généralement sans action sur eux. *Sans exception aucune, tout verre chauffé longtemps au rouge dans la flamme de l'alcool ou du gaz éclairant,* DIMINUE *de poids lentement, mais constamment.* Cette perte peut atteindre 35 et même 40 milligrammes dans l'espace de 2 heures, lorsqu'on expose au rouge bien décidé, dans la flamme du gaz éclairant, un tube de verre de Bohême de 50 à 60 centimètres de longueur. Le même verre conserve, au contraire, parfaitement son poids *lorsqu'on le chauffe au point de le ramollir et de l'aplatir sous son propre poids, à l'abri de la flamme, soit à l'aide du charbon, en le préservant des atteintes des cendres de celui-ci, soit dans un bain de magnésie pure, qui*

l'enveloppe complétement. On le verra plus loin, à l'occasion de l'analyse du chlorate de potasse, j'ai chauffé, pendant *une journée entière*, des tubes et des ballons de verre de Bohême, au point de rendre le verre laiteux et même blanc, sans altérer en rien leur poids. Le bain de magnésie m'a rendu de très-grands services. J'y ai rougi non-seulement le verre, mais les vases de platine dans lesquels j'ai fait des déterminations. Le lavage à l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique enlève complétement les traces de magnésie adhérant toujours au verre et au platine qui ont été chauffés en contact avec elle. Sans ce bain, j'aurais dû renoncer, dans un grand nombre de cas, à l'emploi du gaz comme combustible. A ma connaissance, ce sont MM. Erdmann et Marchand qui se sont servis les premiers de la magnésie pour soustraire les surfaces aux atteintes des flammes.

J'ai constaté, à suffisance de preuve, qu'à une température qui ne dépasse pas 300 ou 350 degrés, les acides azotique et chlorhydrique n'exercent absolument aucune action sur le verre de Bohême et en général sur tous les verres durs privés complétement d'alumine et d'excès d'alcali.

Des vases de verre de Bohême, après avoir servi à un grand nombre de synthèses de l'azotate d'argent, de l'azotate de plomb et du chlorure de plomb, ont conservé presque absolument leur poids.

La très-légère altération qu'ils peuvent avoir subie provient plutôt du frottement du bouchon, qui est usé à l'émeri sur le goulot, que de l'action des acides.

Le verre commun des cornues, des ballons, des flacons ordinaires cède déjà, à la température ordinaire, aux acides chlorhydrique et azotique des traces des bases qu'il renferme.

L'expérience m'a prouvé que l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique, ainsi que la vapeur de sel ammoniac, attaquent au rouge tous les verres.

DES AGENTS EMPLOYÉS DANS LES DÉTERMINATIONS.

Il ne me suffisait pas d'avoir des vases résistant à l'action des agents que j'avais à y faire réagir, il fallait encore que ces agents n'amenassent pas avec eux des principes pouvant altérer, quant à leur poids ou à leur composition, les corps dont on voulait déterminer la formation ou la décomposition. On le conçoit, ce n'est qu'à cette condition qu'on peut compter sur l'exactitude des résultats.

Les matières que j'ai dû faire intervenir dans les expériences sont l'eau, les acides chlorhydrique, azotique, sulfurique et le sel ammoniac. J'avoue qu'avant de me livrer à ce long travail, je me faisais complétement illusion sur quelques-unes des difficultés que j'ai rencontrées à me procurer ces corps à l'état de pureté complète, et surtout sur les moyens de constater cet état. Berzelius, dans son travail sur les poids atomiques (1), signale déjà la difficulté d'obtenir de l'acide chlorhydrique liquide ne laissant aucun résidu à l'évaporation; il avoue même qu'il n'est pas parvenu à ce résultat.

Voici, en résumé, les observations que j'ai été à même de faire, les méthodes que j'en ai déduites pour me procurer ces corps purs, et les moyens employés pour constater cette pureté.

Eau. — L'eau de pluie ou de source, distillée deux fois, en ayant soin la seconde fois de condenser la vapeur dans

---

(1) *Ann. de phys. et de ch.*, t. XI, p. 65.

un réfrigérant de platine, fournit un liquide qui, évaporé immédiatement après dans un vase de platine *couvert* ou *exposé à l'air libre,* se volatilise sans laisser le moindre résidu. Cette même eau distillée, conservée pendant quelques jours dans un vase de platine ou de porcelaine, évaporée ensuite, laisse un résidu jaune brunâtre très-sensible. Ce résidu jaune se brûle complétement au rouge dans l'air. De l'eau distillée se volatilisant totalement dans un vase couvert ou ouvert, si l'on vient à l'aciduler par de l'acide chlorhydrique ou par de l'acide azotique purs, laisse, en se volatilisant dans un vase couvert ou ouvert, un résidu jaune.

L'eau distillée contient donc des matières organiques volatiles qui, au bout d'un certain temps, deviennent spontanément fixes et qui le deviennent instantanément sous l'influence des acides chlorhydrique et azotique.

Lorsque la présence d'une matière organique fixe, mais susceptible de se détruire par la chaleur, ne présentait aucun inconvénient, je me suis servi d'eau distillée deux fois et condensée la dernière fois dans un long tube de platine convenablement refroidi. Dans le cas contraire, à la première distillation, j'ai fait passer lentement la vapeur au travers d'un long tube de cuivre rouge, luté à l'argile et au sable, rempli complétement de tournures de cuivre grillées, recourbé en zigzag et chauffé au rouge décidé dans un foyer. L'eau provenant de la condensation de cette vapeur a été redistillée une seconde fois et condensée par un réfrigérant de platine. Ce réfrigérant était un long tube de platine soudé à l'or, recourbé en forme de siphon, et employé dans une fabrique pour transvaser et refroidir l'acide sulfurique concentré et bouillant. *Cette eau, immédiatement après sa préparation ou après un long séjour dans*

un flacon bouché, soumise à l'évaporation seule, ou additionnée d'acide azotique, se volatilise toujours dans un vase couvert sans laisser de trace de résidu.

Acide chlorhydrique. — L'acide chlorhydrique dissous dont j'ai fait usage a été obtenu en amenant, à l'aide d'un tube de verre de Bohême, dans l'eau privée de toute matière fixe ou susceptible de le devenir, et contenue dans un vase de platine, du gaz acide chlorhydrique dégagé par l'action de la chaleur sur l'acide liquide et pur, tel qu'on le prépare dans les laboratoires.

L'acide ainsi obtenu peut être évaporé jusqu'à siccité dans une cornue de platine sans laisser la moindre trace de résidu. Si l'évaporation se fait à *vase ouvert*, les matières contenues dans l'air se fixent toujours sur l'acide, et, dans ce cas, le produit le plus pur laisse un résidu jaune dans lequel on trouve très-souvent du fer. *L'essai de l'acide chlorhydrique doit donc se faire à l'abri du contact de l'air, contrairement à ce qui se pratique habituellement.*

Acide azotique. — Pour me procurer l'acide azotique absolument pur, j'ai chauffé l'acide du commerce à 1,500 de densité, jusqu'à ce que le produit condensé ne retînt plus de trace de chlore (1).

L'acide nitrique ainsi obtenu, je l'ai redistillé à deux reprises différentes et conservé dans des flacons. Lorsque

---

(1) L'essai de l'acide azotique fumant, au point de vue du chlore, exige qu'il soit préalablement mêlé de 4 à 5 fois son volume d'eau. En effet, l'acide au *maximum* de concentration peut contenir des traces de chlore sans se troubler par l'azotate d'argent dissous. On s'assure aisément de ce fait en ajoutant d'abord à de l'eau pure de l'azotate d'argent et en versant ensuite quelques gouttes de cette solution dans cet acide azotique contenant des traces de chlore. L'acide reste transparent. En mêlant l'essai avec le restant de l'eau, on voit que la liqueur se trouble très-sensiblement.

j'avais besoin d'employer de l'acide ne laissant absolument aucun résidu, je redistillais une troisième fois, dans une *grande cornue de platine*, l'acide purifié, en me servant d'un ballon de verre de Bohême pour récipient. L'acide était toujours immédiatement utilisé après sa préparation. J'ai fait l'essai de sa pureté *en opérant sur tout un litre*. Il s'évapore dans une cornue de platine sans laisser le moindre résidu, lorsqu'on abrite soigneusement les vapeurs du contact de l'air (1). Si l'air peut affluer librement, l'acide laisse toujours un résidu jaune plus ou moins notable, absolument comme nous l'avons vu pour l'acide chlorhydrique pur et pour l'eau pure acidulée par les acides, que l'on évapore sans les abriter des impuretés de l'air.

D'après ce que j'ai remarqué, je suis porté à croire que les impuretés constatées par la plupart des chimistes dans les acides n'y préexistaient pas toujours, mais avaient été amenées par l'air affluant librement pendant l'essai. *C'est pour cette raison que je me suis imposé l'obligation de faire mes essais dans des cornues en platine munies d'un récipient de verre de Bohême s'y adaptant aussi bien que possible, et que toutes les évaporations des liquides acides ont été faites à vaisseaux clos, en empêchant l'air de pénétrer dans l'intérieur des vases renfermant les liquides à évaporer.*

---

(1) Les vases de platine ne conviennent à la préparation des acides purs qu'après avoir été dépouillés du fer que le platine ouvragé du commerce renferme toujours. Le meilleur moyen que j'aie pu trouver pour arriver à ce résultat, est de faire réagir au rouge la vapeur du sel ammoniac sur eux. Tant que le chlorure d'ammonium se colore légèrement en jaune, on est certain que le métal retient du fer. Le platine devient ainsi *mat* et beaucoup plus blanc. Lorsqu'on veut peser les vases purifiés de cette manière, il faut rendre le poli au métal : il suffit pour cela de les mettre au tour et de les *brunir* à l'aide d'une opale. Tous mes vases de platine ont subi cette opération.

Acide sulfurique. — Pour l'obtenir dépouillé de tout principe fixe, j'ai distillé une première fois l'acide du commerce dans une cornue de verre lutée ; l'acide ainsi préparé était distillé par petites parties à la fois dans une cornue de platine, en prenant la précaution de volatiliser le liquide *sans jamais le faire bouillir*. J'adaptais comme réfrigérant des tubes de platine soudés à l'or, s'emboîtant par frottement les uns dans les autres. L'acide a été reçu et conservé dans un creuset de platine jusqu'au moment de son emploi : il n'a jamais laissé de trace de résidu lorsque je l'ai volatilisé dans une cornue de platine.

Sel ammoniac. — J'exposerai plus loin toutes les précautions que j'ai prises pour me procurer du sel ammoniac absolument pur.

Carbonate de soude.—Le carbonate de soude, dépouillé de chlorures et de sulfates alcalins par des cristallisations successives, renferme toujours du fer. Pour enlever ce métal, on dessèche le sel et on le chauffe au rouge sombre dans un vase d'argent. Après le refroidissement, on reprend le carbonate anhydre par une quantité d'eau froide insuffisante pour le dissoudre. On évapore la solution dans un vase d'argent, on dessèche le résidu et on le calcine une seconde fois. On répète ce traitement jusqu'à ce que l'acide sulfhydrique ne *verdisse* plus la solution du carbonate. Il m'a fallu répéter trois fois l'action successive de la chaleur et de l'eau pour obtenir ce résultat. Le carbonate ainsi préparé renferme encore de la silice.

DÉTERMINATIONS DU RAPPORT DE POIDS DES ATOMES DE L'AZOTE, DU CHLORE, DU SOUFRE, DU POTASSIUM, DU SODIUM, DE L'ARGENT ET DU PLOMB.

Pour connaître les rapports réciproques des atomes de ces sept corps, j'ai fait :

La synthèse

1° Du chlorure d'argent;
2° Du sulfure d'argent;
3° De l'azotate d'argent;
4° De l'azotate de plomb;
5° Du sulfate de plomb;

L'analyse

6° Du chlorate de potasse;
7° Du sulfate d'argent;

J'ai cherché

Le nombre proportionnel entre :

8° L'argent et le chlorure de potassium;
9° L'argent et le chlorure de sodium;
10° L'argent et le chlorure d'ammonium;
11° L'azotate d'argent et le chlorure de potassium;
12° L'azotate d'argent et le chlorure d'ammonium;

En opposant ainsi des corps simples à des corps simples, un corps simple à des corps composés, des corps composés à des corps composés, je devais naturellement obtenir des résultats susceptibles d'être contrôlés les uns par les autres.

Quelques-unes de ces déterminations remontent à plusieurs années; toutes ont été vérifiées et complétées pendant ces trois dernières années. Je commencerai l'exposition de ces recherches par celles qui ont l'argent pour base, en parlant d'abord de la préparation de l'argent pur et des moyens auxquels j'ai eu recours pour constater la pureté du métal.

DE L'ARGENT.

Comme l'argent a été pour ainsi dire le pivot de mes recherches, j'ai fait tous les efforts possibles pour me procurer ce métal à l'état de pureté et pour m'assurer de cette pureté. A cet effet, j'ai successivement employé toutes les méthodes indiquées pour se procurer de l'argent pur. J'ai acquis la certitude que toutes celles qui sont susceptibles d'être exécutées en grand fournissent un métal impur, si l'on n'y apporte pas des modifications radicales. Tous les procédés qui reposent sur la réduction du chlorure d'argent fournissent de l'argent renfermant du cuivre et du fer, à moins qu'on ne redissolve à *trois* ou *quatre* reprises le métal dans l'acide azotique, et que chaque fois on ne verse la solution d'azotate, diluée de vingt à trente fois son poids d'eau, dans de l'acide chlorhydrique dissous, et qu'ensuite on n'agite vivement le chlorure d'argent avec le liquide, comme s'il s'agissait d'éclaircir une liqueur d'essai. L'expérience m'a démontré qu'on peut obtenir du premier coup du chlorure d'argent privé de cuivre et de fer, en versant une solution froide d'argent au trentième dans de l'acide chlorhydrique en léger excès, lavant le précipité à l'eau distillée froide, et laissant digérer ensuite *avec de l'eau régale le chlorure desséché à la température ordinaire*

RMIN.
L'AZO
SODI

ır coı
pt co

Du c
Du su
De l'a
De l'a
Du su

6° Du c
7° Du su

cherché

8° L'arge
9° L'arge
10° L'argen
11° L'azotat
12° L'azotat
En opposant a
corps simple à
s corps compo
ltats susceptibl

huit à dix cent millièmes. La comparaison de cet argent avec du métal obtenu par d'autres procédés m'a conduit absolument au même résultat. Parmi les déterminations du rapport proportionnel de l'argent et du chlorure de potassium, il y en a trois qui ont été faites avec de l'argent préparé par la méthode de Gay-Lussac, et l'impureté du métal en ressort de la manière la plus évidente. M. Dumas évalue à un dix millième les impuretés contenues dans l'argent que lui a fourni la Monnaie de Paris.

Sans oser l'affirmer, j'attribue la présence d'une quantité si notable de silicium dans le métal préparé ainsi, à l'action qu'exerce l'argent sur l'acide silicique. Il est probable qu'à la température nécessaire pour la fusion de l'argent, ce corps réduit l'acide silicique avec formation de silicate et de siliciure d'argent. D'ailleurs, la présence du charbon peut favoriser la réduction de l'acide silicique et la formation du siliciure d'argent. Un fait certain et que j'ai constaté un grand nombre de fois, c'est l'attaque de l'acide silicique et des silicates par la vapeur de l'argent. La porcelaine blanche se colore en jaune ou en jaune brunâtre et augmente très-sensiblement de poids, quand on lance sur elle de l'argent en vapeur disséminé dans une flamme oxydante.

Le chlorure d'argent purifié par le procédé que j'ai indiqué plus haut, mêlé avec son poids de carbonate de soude pur et desséché, et contenant un dixième d'azotate de potasse pur, étant chauffé dans un creuset de porcelaine blanche non vernie, avec les précautions indiquées par Berzelius pour éviter le débordement, fournit un culot d'argent pur. Ce culot, refondu avec un dixième de son poids de nitre pur mêlé de borax pur, et coulé ensuite dans une lingotière enduite d'une couche de terre de pipe,

produit un barreau d'argent retenant des traces à peine sensibles de matières étrangères. Ce procédé est très-délicat à exécuter; car, lors de l'action de la chaleur sur le mélange de chlorure et de carbonate, si on élève d'abord un peu trop la température, la matière se fond, se boursoufle beaucoup et risque de sortir du creuset. Quoi qu'il en soit, j'ai préparé par ce moyen plusieurs kilogrammes d'argent.

Pour opérer avec sécurité la réduction du chlorure d'argent dans un creuset de porcelaine blanche non vernie, on doit le placer dans un autre creuset de terre. Voici le moyen que j'ai employé pour faire convenablement l'opération : Je verse, entre l'espace qui sépare les deux creusets, de la terre de pipe calcinée, pulvérisée et mêlée de cinq pour cent de borax fondu et également pulvérisé. Sous l'influence de la chaleur, le borax, en se fondant, soude le tout ensemble. Lorsque la réduction du chlorure est faite, on peut enlever le système et couler l'argent comme si l'on avait affaire à un seul creuset. La grande masse à chauffer, avant d'atteindre le creuset de porcelaine, empêche la casse et par suite la perte de l'argent.

Outre ce procédé de préparation de l'argent, j'ai eu recours à plusieurs autres méthodes. L'une d'elles m'a été indiquée par M. Liebig, qui même a bien voulu en préparer, par ce moyen, une certaine quantité pour mes recherches: Je lui en témoigne ici toute ma reconnaissance. Ce procédé consiste à réduire à froid par du sucre de lait pur, une dissolution ammoniacale et concentrée d'azotate d'argent pur additionnée de potasse pure jusqu'à précipitation d'argent fulminant. Il se forme au bout de peu de temps un précipité violacé, qui se transforme en un miroir d'argent, si la dissolution ne contient que dix pour cent d'azotate d'argent. Si, au contraire, elle renferme

beaucoup plus de métal, le précipité violacé d'argent pur persiste. Ce précipité, lavé d'abord à l'eau, est mis en digestion avec de l'ammoniaque dissoute qui enlève le cuivre, si l'argent en contient; desséché, il conserve sa couleur violacée; il constitue un état particulier de l'argent. Chauffé de 300 à 350°, le métal devient incandescent, et prend alors la couleur propre de l'argent : il est blanc et mat. Pour le réduire en barreaux, je le fonds avec une certaine quantité de nitre et de borax purs, et je le coule dans une lingotière enduite de terre de pipe.

J'ai préparé au delà de trois kilogrammes d'argent pur par ce moyen, en employant chaque fois un kilogramme d'argent. J'ai toujours trouvé ce métal identique à lui-même et à d'autre argent pur; je dis à d'autre argent pur, car il ne suffit pas, comme le dit M. Péligot, dans son travail sur l'argent, de démontrer que le métal obtenu par un procédé déterminé donne toujours le même résultat, pour affirmer sa pureté; il faut de plus que, comparé à de l'argent préparé par d'autres méthodes, il s'y montre absolument identique. En effet, il peut arriver, et c'est le cas pour la réduction du chlorure d'argent pur par le procédé de Gay-Lussac, que l'opération de la réduction amène dans le métal la même dose d'impureté que celle qu'on en sépare par la dissolution et la précipitation.

Je vais indiquer maintenant les moyens que j'ai employés pour obtenir de l'argent servant à contrôler celui que je destinais à mes opérations. Je les fais connaître tout en déclarant qu'ils fournissent trop difficilement de l'argent en assez grande quantité pour qu'on puisse s'en servir comme méthode propre à la préparation en grand du métal pur.

Le premier moyen consiste à se procurer ce métal par

l'électrolyse du cyanure d'argent et de potassium pur, ou du cyanure d'argent et d'ammonium. J'ai préparé au moins un demi-kilogramme de métal par cette voie, qui est longue et très-dispendieuse. Le dépôt se faisait sur une surface de porcelaine préalablement couverte d'un miroir d'argent préparé par la méthode de M. Liebig. Comme électrode positif, je me servais d'un charbon obtenu à l'aide de la vapeur du naphte chauffée au rouge. Pour obtenir l'azotate d'argent propre à la préparation du cyanure d'argent, je dissolvais dans l'acide azotique de l'argent à $\frac{999}{1000}$mes que produit la Monnaie de Bruxelles. La dissolution était évaporée jusqu'à siccité et le sel fondu. Après le refroidissement, il était pulvérisé et repris par de l'eau froide, en prenant la précaution de ne jamais dissoudre le tout, sans cela, de l'oxyde de cuivre rentre en dissolution. La solution d'argent, après un repos de trois à quatre jours, était filtrée au travers d'un double filtre de papier et mise ensuite en digestion avec un excès d'oxyde d'argent, puis abandonnée au repos pendant un temps suffisamment long. Cette solution, diluée d'une quantité d'eau telle, qu'elle renfermait au plus un trentième de son poids d'azotate, était versée dans une solution aqueuse d'acide cyanhydrique pur, jusqu'à cessation de précipité de cyanure. Le cyanure était agité avec le liquide pour le diviser fortement, et lavé d'abord à l'eau acidulée par l'acide azotique, et ensuite avec de l'eau pure. Le cyanure obtenu était délayé dans un volume de solution d'acide cyanhydrique égal à celui qui avait été précipité par l'azotate d'argent, et le mélange était additionné soit d'ammoniaque pure, soit d'une solution de potasse pure, jusqu'à disparition complète du cyanure d'argent. Lors de l'électrolysation du cyanure double, l'électrode positif en charbon,

comme je l'ai dit, était entouré de cyanure d'argent contenu dans un nouet de linge purifié à l'aide de l'acide chlorhydrique. Je restituais ainsi l'argent à la liqueur à mesure que l'électrolysation en séparait. Il m'a été impossible de constater la présence d'un corps étranger dans cet argent, après sa fusion, dans un creuset de porcelaine blanche non vernie, avec un mélange de nitre et de borax purifiés.

J'ai eu également recours, pour me procurer de l'argent pur, à la réaction du phosphore divisé sur une solution d'azotate d'argent diluée au *centième*. Cette action est très-lente; mais le métal, après avoir séjourné pendant longtemps sur un excès de solution d'argent et avoir été mis en digestion dans de l'eau ammoniacale, fournit, par la fusion dans du nitre et du borax purifiés, de l'argent tout à fait pur. Par cette réaction, je me suis procuré le premier argent pur que j'ai eu en ma possession.

Enfin, j'ai préparé de l'argent par l'action de la chaleur sur l'acétate cristallisé au moins dix fois. Ce métal fondu avec du nitre et du borax m'a paru moins pur que le précédent.

Le procédé que M. Cavanna a fait connaître tout récemment donne un métal très-pur, mais il n'est pas praticable en grand : M. Péligot l'a déjà fait remarquer.

J'ai trouvé un moyen bien simple pour constater la pureté de l'argent. *Ce métal pur se fond et se maintient fondu dans de l'air, à une température assez élevée pour se volatiliser, sans se couvrir de tache ou de coloration quelconque et sans donner de vapeur colorée.* L'argent ne renfermant que cinq cent millièmes de fer, de cuivre ou de silicium, se couvre encore d'une tache très-forte, mobile, lorsqu'on le fond au chalumeau alimenté par le gaz éclai-

rant ou par l'hydrogène et l'*air en excès*. L'argent contenant des traces à peine sensibles de cuivre, en se volatilisant dans une flamme oxydante, donne toujours une vapeur colorée. Cet essai peut se faire sur un charbon ou sur de la terre de pipe blanche et cuite, ou sur de la porcelaine, à l'aide du chalumeau à gaz ou à l'aide d'un simple éolipyle. La tache provenant des impuretés du métal se forme toujours à la surface du sphéroïde aplati résultant de la fusion. Après le refroidissement, on trouve la matière étrangère fixée sur l'argent près du point de contact du métal avec le support.

Tous les échantillons d'argent d'essai que j'ai pu me procurer ont tous produit des taches plus ou moins sensibles. D'ailleurs, ce degré d'impureté n'altère en rien le résultat des essais qu'on fait dans les Monnaies.

J'ai dit plus haut que j'ai constaté directement par l'analyse la qualité et la quantité des matières étrangères existant dans l'argent préparé par le procédé de Gay-Lussac, tel qu'il est prescrit. Comme ce moyen exige le sacrifice de deux cents grammes d'argent dans chaque essai, je l'ai remplacé par la méthode d'essai par la voie humide, exécutée dans les Monnaies, en prenant la précaution de décupler la quantité de métal mise en expérience. J'ai monté, à cet effet, un appareil dont je donne le dessin dans mon mémoire. Il se compose de deux parties distinctes : un grand réservoir en verre rempli d'une solution saline normale et une grande pipette terminée, à la partie supérieure, par un tube de cinq à six millimètres environ de diamètre intérieur, auquel est mastiqué un robinet, et, à la partie inférieure, par un tube de deux millimètres de diamètre intérieur. Cette pipette, fixée dans un manchon rempli d'eau qu'on maintient à une température constante

pendant les essais, se remplit par le bas. Remplie deux fois jusqu'au trait tracé sur le tube supérieur, elle contient, à 10°,2, une quantité de sel marin suffisante pour précipiter dix grammes d'argent le plus pur que j'ai pu me procurer. Je n'entre pas ici dans les détails de ces essais. En parlant de la détermination du nombre proportionnel de l'argent et du chlorure de potassium, de sodium, etc., j'exposerai toutes les précautions que j'ai prises pour garantir l'exactitude presque absolue du résultat.

Avant de quitter ce sujet, il faut que j'indique encore la forme sous laquelle j'ai employé l'argent dans mes expériences. Tout le métal a été fondu et coulé dans une lingotière enduite de terre de pipe blanche. Pour détacher la terre de pipe, on frottait la surface des barreaux avec du sable blanc rugueux; on les chauffait ensuite au rouge sombre et on les recouvrait entièrement de potasse caustique qu'on maintenait fondue pendant un quart d'heure au moins. La terre de pipe adhérente étant ainsi attaquée, on les plongeait brusquement dans de l'eau. Le silicate formé se détache aussitôt, et les barreaux, après avoir été frottés une seconde fois avec du sable rugueux sont tout à fait propres. Ces barreaux, avant de servir, étaient traités par de l'acide chlorhydrique bouillant, lavés à chaud à l'eau ammoniacale d'abord, puis à l'eau pure et enfin *chauffés au rouge sur des plaques d'argent pur.*

Mes expériences ont nécessité de l'argent sous forme de petits blocs pesant de 2 à 25 grammes, sous forme de lames et à un certain état de division pour parfaire des poids calculés d'avance. J'ai obtenu les petits blocs en coupant les barreaux au ciseau sur un tas d'acier fondu et poli. La tournure et la grenaille détachées de ces barreaux, au tour et à la lime, m'ont fourni l'argent divisé.

Pour séparer le fer qui reste adhérent à l'argent lorsqu'on le coupe au ciseau, ou qu'on le transforme en tournure ou en limaille, j'ai laissé digérer, en vase clos et à une température de 60 à 80°, le métal sous ces différentes formes, pendant vingt-quatre heures d'abord avec de l'acide chlorhydrique concentré et ensuite avec de l'ammoniaque pure. L'argent lavé enfin par de l'eau absolument pure et chauffé au rouge sur une plaque d'argent est renfermé immédiatement dans des flacons bouchés à l'émeri.

Ayant acquis la certitude que l'argent laminé à l'aide des beaux laminoirs de notre hôtel des Monnaies, renferme du fer qui n'y préexistait pas avant le laminage, j'ai pris le parti de faire laminer l'argent dont j'ai eu besoin sous forme de lames, entre deux lames d'argent pur. Ce n'est qu'en altérant les surfaces de deux lames qui touchent le cylindre des laminoirs que je suis parvenu à soustraire la lame interne à la présence de tout métal étranger. Les lames d'argent employées à la synthèse du sulfure de ce métal, et à quelques-unes des synthèses du chlorure d'argent, ont été obtenues ainsi. L'argent laminé a été encore rougi dans de l'air et enfermé très-chaud dans des flacons bouchés à l'émeri.

J'ai cru pendant longtemps qu'après m'être donné toutes les peines que je viens d'indiquer, j'étais parvenu à me procurer de l'argent absolument pur. Une expérience est venue me détromper. En opérant une synthèse de l'azotate d'argent sur environ 400 grammes de ce métal, j'ai constaté encore la présence de quelques traces de silicium, mais ne dépassant guère $\frac{1}{100000}$mes.

SYNTHÈSE DU CHLORURE D'ARGENT.

J'ai déterminé le rapport porportionnel entre l'argent et le chlore :

1° En brûlant directement ce métal dans le chlore, comme M. Dumas l'a pratiqué déjà;

2° En dissolvant l'argent dans l'acide azotique, précipitant l'azotate formé par l'acide chlorhydrique gazeux amené près de la surface de la solution, évaporant le tout dans le vase même et fondant le chlorure produit dans une atmosphère d'acide chlorhydrique remplacé ensuite par de l'air;

3° En dissolvant l'argent dans l'acide azotique, précipitant par de l'acide chlorhydrique dissous, lavant le précipité par de l'eau acidulée par l'acide azotique, fondant le chlorure dans une atmosphère d'acide chlorhydrique et en évaporant, à l'abri du contact de l'air, tous les liquides pour recueillir le chlorure entraîné ou dissous;

4° En dissolvant l'argent dans l'acide azotique, précipitant l'azotate par une solution de sel ammoniac pur, lavant le chlorure à l'eau acidulée, le fondant ensuite dans une atmosphère d'acide chlorhydrique; et évaporant, à l'abri du contact de l'air, toutes les eaux de lavage, après y avoir fait passer un courant de chlore destiné à détruire l'azotate d'ammoniaque formé et l'excès de sel ammoniac employé, pour recueillir le chlorure entraîné ou dissous.

Ces méthodes qui, d'ailleurs, ont déjà été employées, ont fourni, toutes, la composition généralement admise pour le chlorure d'argent. Elles présentent des causes d'erreurs que je vais indiquer en exposant les résultats donnés par chacune d'elles.

1° *Synthèse du chlorure d'argent par l'action du chlore sur l'argent chauffé au rouge sombre.*

Pour effectuer la combustion de l'argent dans le chlore, j'ai pris un tube de verre de Bohême, courbé de telle manière que l'argent en blocs ou en lames, qui y était contenu, se trouvait dans une partie très-faiblement inclinée, et que le chlorure, à mesure de sa formation, arrivait, en passant par le chlore, dans une partie horizontale servant de récipient. Cette partie horizontale se redressait légèrement, afin d'éviter la perte du chlorure. Le tube et l'argent étaient pesés séparément. Toute la partie du tube destinée à être chauffée était engagée dans une gaîne de tôle remplie de magnésie pure. Cette gaîne n'a été chauffée au rouge sombre que lorsque le chlore pur et sec qui traversait le tube s'était dégagé assez longtemps pour être privé aussi complétement que possible d'oxygène.

La chloruration complète de cent grammes environ d'argent a exigé un courant lent et non interrompu de chlore *pendant quinze heures au moins.* Encore faut-il les précautions les plus grandes pour qu'aucune trace d'argent n'échappe à l'action du chlore. Aussi, sur cinq expériences que j'ai faites, deux ont-elles échoué, parce que des parcelles d'argent entraînées par le chlorure fondu étaient restées non attaquées.

La synthèse du chlorure d'argent par cette voie comporte trois causes d'erreurs ou d'incertitudes. La première c'est l'entraînement du chlorure d'argent par le courant de chlore. L'ayant reconnu dans une première expérience, j'ai essayé d'obvier à cet inconvénient en faisant arriver sur l'argent tout juste la quantité de chlore susceptible

d'être absorbée. Je ne puis faire comprendre sans dessin la disposition de l'appareil que j'ai imaginé à cet effet; je le donne dans mon mémoire.

Le deuxième inconvénient, c'est le pouvoir absorbant du chlorure fondu pour le chlore. A l'effet d'annuler cette cause d'erreur, j'ai fait passer, dans une expérience, un courant d'air, et, dans deux autres, un courant d'acide carbonique sec sur le chlorure fondu, mais lorsque j'avais déjà constaté le poids du chlorure formé.

Enfin, la troisième cause d'erreur, c'est l'attaque du tube en verre par le chlorure d'argent, maintenu longtemps en fusion en contact avec lui. Il se produit ainsi un chlorure alcalin qui se volatilise dans le courant de chlore. Je ne suis pas parvenu à m'assurer si cette attaque se fait avec dégagement d'oxygène ou de chlore. Mais l'augmentation du poids du tube est un fait constant.

Somme toute, cette méthode qui, au premier abord, paraît si simple, laisserait des doutes légitimes dans l'esprit, si les résultats qu'elle fournit n'étaient pas confirmés par ceux obtenus à l'aide d'autres méthodes.

Voici le résultat des trois expériences que je suis parvenu à mener à bonne fin.

Synthèse du chlorure d'argent par la combustion de l'argent dans le chlore sec.

Nos D'ORDRE.	Poids de l'argent dans l'air.	Poids de l'argent réduit au vide.	Poids dans l'air du chlorure d'argt. fondu dans le chlore.	Poids dans le vide du chlorure d'argent fondu dans le chlore.	Poids dans l'air du chlorure d'argent fondu dans un faible courant d'acide carbonique.	Poids dans le vide du chlorure d'argent après l'élimination du chlore dissous.	100,000 D'ARGENT produisent : A. Chlorure saturé de chlore.	100,000 D'ARGENT produisent : B. Chlorure dépouillé de chlore dissous.
I.	gr. 91,4655	gr. 91,462	gr. 121,497	gr. 121,5058	gr. 121,4905	gr. 121,4993	132,848	132,841
II.	69,870	69,86735	92,820	92,8273	92,8075	92,8145	132,861	132,843
III.	101,523	101,519	134,867	134,877	134,851	134,861	132,859	132,843

II° *Synthèse du chlorure d'argent en dissolvant l'argent dans l'acide azotique, précipitant l'azotate formé par l'acide chlorhydrique gazeux amené à la surface de la solution, évaporant le tout dans le vase même et fondant le chlorure dans une atmosphère d'acide chlorhydrique, remplacé ensuite par un courant d'air.*

Presque toutes mes synthèses de chlorure, d'azotate, d'argent et de plomb, ont été faites dans le même appareil; mon mémoire en donnera le dessin; je vais le décrire ici en quelques mots : cet appareil se compose d'un ballon ou d'un matras de verre de Bohême de capacité convenable, suivant la quantité de métal à dissoudre, sur le goulot duquel est adapté un flacon de même verre, dont le fond est enlevé. A l'ouverture étroite de ce flacon, j'ajuste hermétiquement un système de tube à boules servant au lavage des gaz qui les traversent, afin d'y retenir l'azotate entraîné par les vapeurs nitreuses, lors de la dissolution du métal. Le tube à boules a une branche verticale qui vient se rendre dans un petit ballon contenant de l'eau : on retient ainsi jusqu'à la dernière trace du métal entraîné.

Afin de pouvoir attacher convenablement le ballon à la balance, j'y fixe un système de suspension fait en gros fils de platine, qui, pendant l'expérience, sont soustraits à l'action des acides.

Le ballon, avec le flacon dont il est muni, étant pesé, et la pesée vérifiée le lendemain, *précaution que j'ai prise dans toutes mes synthèses*, j'y introduis l'argent en petits barreaux, ensuite j'y verse l'acide azotique qui vient d'être distillé à l'instant même. Je tiens le col du ballon presque horizontal, j'y adapte le flacon avec le système du tube,

contenant dans ses boules une quantité convenable d'eau pure, et je fixe le tout dans cette position. Le ballon bien garanti est chauffé dans un bain d'air. Pendant la dissolution du métal, je veille à ce que la température ne s'élève jamais au-dessus de 50° à 60°, sans cela une réaction trop vive s'établit, et, quelques précautions que l'on prenne, de l'argent est entraîné au travers du système de condensation. Trois à quatre cents grammes d'argent à dissoudre dans l'acide azotique à 40° ou même à 25° Baumé exigent au *minimum* de trente-six à quarante-huit heures d'action.

Lorsque la dissolution est opérée, je sépare le tube à boules et le flacon du ballon, tout en maintenant celui-ci dans sa position primitive, c'est-à-dire le col presque horizontal; j'y amène un courant lent d'acide chlorhydrique, en continuant ce courant tant que le liquide, mis en mouvement par la rotation du ballon, se trouble. Arrivé là, j'engage aussi profondément que possible le col du ballon dans le goulot d'un récipient; j'incline alors légèrement tout le système, de manière à ce que les vapeurs qui se condensent dans le col ne puissent retourner à leur source. Je chauffe à l'aide d'un bain d'air le liquide du ballon à une température voisine, mais continuellement au-dessous de son point d'ébullition. Lorsque presque tout le liquide s'est volatilisé, j'amène de nouveau de l'acide chlorhydrique à l'état de gaz dans le ballon, sans le laisser refroidir, en maintenant toujours sa position inclinée. Il se produit immédiatement des vapeurs rutilantes, qui sont remplacées bientôt par du gaz acide chlorhydrique pur; j'évapore ainsi jusqu'à siccité complète, et je chauffe le chlorure à son point de fusion.

Il m'est arrivé très-souvent de peser le chlorure séché à son point de fusion, pour m'assurer de la quantité d'azotate

d'argent qu'il retient lorsqu'il est précipité d'une solution concentrée de ce sel. Cette quantité a été très-variable, mais sa présence a été constante. Pour me mettre à l'abri de l'augmentation de poids qui en résulte, j'ai rempli le ballon d'acide chlorhydrique, et j'ai amené et maintenu le chlorure en fusion aussi longtemps que des vapeurs d'un jaune orange ont apparu ; mais en prenant la précaution de ne pas élever le chlorure au delà de son point de fusion, pour ne pas altérer le verre et décomposer le chlorure lui-même. Arrivé à ce point, j'ai remplacé, à chaud, l'atmosphère d'acide chlorhydrique par de l'air sec.

Depuis le moment de sa formation jusqu'après sa pesée, le chlorure d'argent a été soustrait complétement à l'action de la lumière; aussi, dans ces expériences, le chlorure d'argent a-t-il été d'un blanc de perle. Rarement le ballon était attaqué, tout au plus remarquait-on par-ci par-là quelques taches d'un jaune brun sur le verre. L'opération terminée, le ballon est muni du flacon qui lui sert de bouchon. Afin d'empêcher l'air humide d'y pénétrer pendant le refroidissement, j'adapte au flacon un tube à chlorure de calcium. Après le refroidissement complet, je lave le ballon à l'eau, et, après l'avoir essuyé, je le suspends au plateau de la balance, et je l'abandonne pendant plusieurs heures à lui-même.

Tout le liquide acide qui s'est volatilisé a toujours été évaporé une seconde fois dans une capsule de porcelaine, pour rechercher dans le résidu la présence de l'argent, qui y a été constante. Lorsqu'il a été réduit au vingtième de son volume, j'y ai ajouté le contenu ainsi que les eaux de lavage du tube à boules et du ballon, au travers desquels avaient passé les gaz provenant de l'attaque de l'argent. Le chlorure obtenu de cette manière a été pesé à part.

Deux causes d'erreurs peuvent affecter le résultat, mais elles agissent en sens inverse. L'une d'elles peut amener une augmentation de poids provenant de l'impureté des acides ou de l'attaque des vases : j'ai dit suffisamment, dans l'introduction, comment je me suis mis à l'abri de cette cause d'erreur : je crois pouvoir répondre qu'elle n'existe pas. Il est probable, au contraire, qu'il y a une très-légère perte de poids provenant de l'entraînement du chlorure d'argent par les vapeurs chloroazotiques qui se produisent, lors de la fusion de ce corps, dans une atmosphère d'acide chlorhydrique, pour éliminer l'azotate d'argent : soit que cet azotate existe dans le précipité formé au sein d'une solution concentrée d'argent dans l'acide azotique, soit qu'il ait pris naissance par l'action même de l'acide azotique sur le chlorure, pendant l'évaporation du liquide acide.

Voici le résultat des deux expériences faites par cette méthode :

Synthèses du chlorure d'argent.

N^os D'ORDRE.	Poids de l'argent dans l'air.	Poids de l'argent réduit au vide	Poids du chlorure d'argent provenant de l'argent entraîné lors de la dissolution du métal et de l'évaporation des liquides.	Poids dans l'air du chlorure d'argent fondu dans le gaz acide chlorhydrique.	Poids total du chlorure d'argent réduit au vide	100,000 d'argent produisent chlorure d'argent
IV.	gr. 108,553	gr. 108,549	gr. 0,0345	gr. 144,162	gr. 144,207	132,849
V.	399,667	399,651	0,0940	530,787	530,920	132,846

III°. *Synthèse du chlorure d'argent, en dissolvant l'argent dans l'acide azotique, précipitant la solution par l'acide chlorhydrique en léger excès, lavant le précipité, fondant le chlorure dans le gaz acide chlorhydrique et évaporant, tous les liquides à l'abri du contact de l'air, pour recueillir le chlorure entraîné ou dissous.*

La dissolution de l'argent a été faite dans un appareil identique à celui précédemment décrit. Le contenu du tube à boules et du ballon servant à la condensation de l'azotate entraîné par les gaz, ainsi que les eaux de lavage de ces deux appareils, ont été ajoutés au liquide du ballon. *Après le refroidissement complet du liquide*, j'ai porté le ballon dans une chambre obscure, j'y ai introduit de l'acide chlorhydrique en léger excès, et j'ai fait agiter le chlorure formé, au moins pendant vingt minutes, pour le diviser et pour transformer autant que possible tout l'azotate en chlorure. Au bout de ce temps, le liquide du ballon a été chauffé jusqu'à 100°. Sous l'influence de la chaleur, il s'est complétement éclairci, et le chlorure s'est fortement contracté. Le lendemain, j'ai décanté le liquide avec les plus grandes précautions. Le ballon, tout en restant incliné, a été chauffé dans un bain jusqu'à 100°; le chlorure a laissé découler ainsi une nouvelle quantité de liquide très-limpide. J'ai versé ensuite dans le ballon de l'eau bouillante très-légèrement acidulée par de l'acide azotique; j'ai fait agiter le chlorure pour le diviser de nouveau. Le lendemain, la liqueur, devenue limpide, a été décantée encore; le ballon, placé dans une position très-inclinée, a été chauffé, et tous les liquides produits par la contraction du chlorure, sous l'influence de la chaleur, ont été décantés et ajoutés aux eaux précédentes. Le chlorure a

été séché complétement, puis fondu dans une atmosphère d'acide chlorhydrique qui, dès que la fusion commence, en élimine à l'instant des vapeurs chloroazotiques. L'atmosphère d'acide chlorhydrique a été ensuite remplacée par de l'air pur et sec. Le chlorure obtenu était d'un blanc de perle.

Toutes les eaux décantées et le liquide provenant de la dessiccation du chlorure sont évaporés. Dans l'essai que j'ai fait ainsi sur 99gr,9925 d'argent, le volume total de ces liquides comptait 2510 centimètres cubes. Soumis à l'évaporation, ils ont laissé un résidu du poids total de 0gr,0063, contenant 0gr,0035 de chlorure d'argent. Le restant se composait de traces de chlorure de cuivre et de chlorures alcalins et terreux.

Cette expérience a donné les résultats suivants :

Synthèse du chlorure d'argent.

Nos D'ORDRE.	Poids de l'argent dans l'air.	Poids de l'argent réduit au vide.	Poids du chlorure d'argent provenant de l'évaporation des eaux de lavage.	Poids dans l'air du chlorure d'argent fondu dans le gaz acide chlorhydrique.	Poids total du chlorure d'argent réduit au vide.	100,000 d'argent produisent chlorure d'argent.
VI.	gr. 99,9965	gr. 99,9925	gr. 0,00035	gr. 132,825	gr. 132,8382	132,848

IV° *Synthèse du chlorure d'argent, en dissolvant le métal dans l'acide azotique, précipitant la solution par le chlorure d'ammonium, lavant le précipité et fondant le chlorure dans le gaz acide chlorhydrique.*

Cette détermination a été faite absolument dans les mêmes conditions que la précédente, avec cette différence que l'acide chlorhydrique a été remplacé par le sel ammo-

niac et que les eaux de lavage et de dessiccation du chlorure, avant d'être évaporées, ont été soumises à un courant de chlore pour détruire l'excès du sel ammoniac et le nitrate d'ammoniaque formé. Leur évaporation m'a laissé une notable quantité de chlorure.

Une synthèse faite par ce moyen, à l'aide de l'argent préparé par l'acétate, m'a donné le résultat suivant :

POIDS de l'argent dans l'air.	POIDS de l'argent réduit au vide.	POIDS du chlorure d'arg^t provenant du métal entraîné et dissous par les eaux de lavage.	POIDS TOTAL du chlorure dans l'air.	POIDS du chlorure réduit au vide.	CHLORURE d'argent produit par 100,000 de ce métal.
VII. gr. 98,3175	gr. 98,3140	gr. 0,0360	gr. 130,5925	gr. 130,602	132,8417

Ainsi mes synthèses du chlorure d'argent ont donné les résultats suivants :

I. Par la combustion de l'argent dans le chlore	100,000 d'argent.	1° 132.841 2° 132.843 3° 132.843
II. Par la précipitation de l'argent par l'acide chlorhydrique, sans lavage du chlorure.		4° 132.849 5° 132.846
III. Par la précipitation de l'argent par l'acide chlorhydrique, avec lavage du chlorure.		6° 132.848
IV. Par la précipitation de l'argent par le sel ammoniac et lavage du chlorure . . .		7° 132.8417
	MOYENNE. . . .	132.8445

Comme la sixième détermination, dans laquelle une augmentation de poids est impossible, a donné pour

100,000 d'argent 132,848 de chlorure, je considère la moyenne de 132,8445 comme étant au-dessous de la réalité, et je pense que l'on peut admettre, en restant dans la limite de l'expérience, que 100,000 d'argent produisent 132,850 de chlorure. D'où il résulte que le rapport proportionnel de l'argent et du chlore est comme 100,000 : 32,850.

SYNTHÈSE DE L'AZOTATE D'ARGENT.

Afin de déterminer *le nombre proportionnel de l'argent en rapport de l'azotate de ce métal*, j'ai effectué la synthèse de l'azotate d'argent, qui déjà a été faite successivement par MM. Turner, Penny et de Marignac.

J'ai exécuté ces synthèses dans des vases de verre de Bohême et dans une cornue de platine. J'ai pris, à cet effet, toutes les dispositions indiquées à l'occasion de la synthèse du chlorure d'argent, pour retenir, lors de la dissolution du métal, l'azotate d'argent mécaniquement entraîné par les gaz nitreux; sauf, toutefois, dans un seul cas, où j'ai pratiqué la dissolution, l'évaporation et la fusion dans une cornue de platine, et où il m'a été impossible de faire passer les gaz au travers d'un liquide pour les dépouiller de la solution d'argent en suspension. Je me suis servi de vases de nature différente pour étudier l'influence que pouvait exercer l'azotate fondu sur le verre.

La solution de l'argent étant effectuée, ce qui a lieu au bout de vingt-quatre à quarante-huit heures, suivant la quantité de métal employée, j'incline et j'engage le col du ballon dans un récipient, et je procède à l'évaporation complète de la solution. A cet effet, je porte le ballon à une température voisine, mais toujours au-dessous du point d'ébullition du liquide qu'il renferme, ce qui exige

de deux à trois fois vingt-quatre heures. Arrivé à ce résultat, j'élève la température du nitrate à son point de fusion, et je l'y maintiens jusqu'à ce que son poids soit constant, ce qui est parfois fort long. Pour activer cette dessiccation, et surtout pour chasser les traces d'acide azotique que le sel retient, je fais passer dans le vase un courant d'air, privé d'abord de matières organiques par son passage à travers un tube de verre de Bohême chauffé au rouge et contenant du cuivre grillé, et desséché ensuite par du chlorure de calcium. J'ai été obligé de faire passer le courant d'air au travers d'une longue colonne d'oxyde de cuivre rougi, avant de le faire dessécher, parce que j'ai constaté que l'air de mon laboratoire, ou même l'air extérieur, simplement filtré au travers du coton et séché ensuite, réduit lentement, mais d'une manière continue, l'azotate d'argent chauffé à son point de fusion, et plus promptement encore à l'état fondu, avec élimination d'acide azotique.

Lorsque le poids de l'azotate d'argent était parfaitement constant, et que j'avais constaté ce poids, j'élevais de nouveau la température pour fondre le sel, et je le maintenais en fusion, dans un courant d'air privé de matières organiques et d'eau, jusqu'à ce que son poids fût devenu absolument constant. Dans plusieurs expériences, j'ai maintenu à l'état fondu près de cinq cents grammes d'azotate, depuis huit heures du matin jusqu'à dix heures du soir, sans diminuer en rien son poids.

Malgré la fixité de poids de l'azotate fondu, j'ai voulu m'assurer si ce sel ne perd rien lorsqu'on le fond de nouveau dans le vide. J'ai constaté ainsi que le sel fondu ne possède pas de tension appréciable, et qu'après avoir extrait l'air à cinq reprises et l'avoir remplacé chaque fois par de l'air pur, le ballon qui renfermait $472^{gr},416$ d'azotate n'avait rien perdu de son poids.

Comme l'azotate fondu est un sel très-légèrement hygrométrique, propriété que le sel cristallisé ne paraît pas présenter, j'ai muni le ballon, pendant le refroidissement, d'un tube de chlorure de calcium ou de ponce acide pour empêcher l'accès de l'humidité. Hors de là, le ballon était hermétiquement bouché, sauf seulement pendant la pesée. Alors le bouchon plein qui fermait le goulot du flacon servant lui-même de fermeture au ballon, était remplacé par un autre bouchon, muni d'une légère rainure, par laquelle l'air du ballon se mettait en équilibre de pression avec l'air extérieur.

L'azotate obtenu dans toutes les expériences où je me suis servi d'air purifié, était tout à fait *incolore* à l'état fondu, et d'un blanc nacré, à cassure rayonnée, à l'état solidifié : il était toujours neutre au tournesol.

Des *huit* synthèses que je donne plus bas, *quatre* ont été faites dans des ballons de verre de Bohême, *deux* dans des cornues de même verre, munies d'un récipient rodé à la cornue et d'un tube recourbé également rodé au récipient pour retenir l'argent entraîné. Les *deux* dernières, VII et VIII, ont été exécutées dans le platine. Pour le n° VII, la dissolution du métal lui-même a été faite dans la cornue de platine. Dans cette expérience, je n'ai pas pu faire passer les gaz, produits lors de la dissolution de l'argent dans l'acide azotique, au travers d'un liquide pour retenir le métal entraîné. Cette synthèse est donc nécessairement fautive. Dans la VIIIme expérience l'argent a été dissous dans un appareil en verre, et la solution, avec les eaux de lavage des appareils, a été évaporée dans la cornue de platine. L'azotate y a été desséché, fondu et maintenu en fusion pendant six heures. Les deux opérations faites dans le platine m'ont permis d'apprécier combien est manifeste l'action de l'air du laboratoire sur l'azotate d'argent

fondu. J'ai eu beaucoup de peine à empêcher sa décomposition par les matières organiques. L'identité du résultat obtenu dans l'expérience VIII avec le résultat fourni dans les expériences I, II, III, IV, V et VI, montre que l'azotate d'argent peut être fondu dans le verre sans l'attaquer ni se décomposer. D'ailleurs, j'ai toujours constaté directement, pour chaque expérience faite dans le verre, que le poids du ballon était identiquement le même, après comme avant la synthèse : tout au plus remarquait-on une augmentation de poids de *trois* à *quatre* milligrammes, due à de l'acide silicique déposé contre la paroi et provenant du silicium de l'argent.

J'ai dit plus haut que l'azotate simplement desséché à son point de fusion perd encore de son poids lorsqu'on vient à le fondre. La différence atteint en moyenne *un douze mille cinq centième de son poids.*

L'azotate d'argent cristallisé pur, desséché pendant six mois sous une cloche avec de l'acide sulfurique concentré, a perdu, dans un essai exécuté sur une assez grande échelle, *un quatre millième* de son poids par la fusion. Ce sel, qui serait considéré par tous les chimistes comme anhydre, perd donc trois fois autant d'eau que le sel obtenu dans la synthèse directe et séché à son point de fusion. Il me paraît d'ailleurs probable que toute la perte éprouvée par le sel cristallisé, lors de la fusion, ne doit pas être attribuée à de l'eau dégagée; il se peut que l'air condensé par les petites lames cristallines y intervienne pour une part.

Quoique je croie donc plus rationnel de considérer comme défini l'azotate fondu, je donne, dans le tableau qui suit, le poids du sel dans les deux cas. D'ailleurs, pour l'une ou l'autre hypothèse, les résultats s'accordent dans des limites extraordinairement étroites, et présentent un ensemble qui ne permet pas deux interprétations.

Synthèses de l'azotate d'argent.

Nos D'ORDRE.	**Poids** de l'argent dans l'air.	**Poids** de l'argent réduit au vide.	**Poids** de l'azotate d'argent entraîné par les gaz.	**Poids total** de l'azotate d'argent desséché à son point de fusion : A. Dans l'air.	B. Réduit au vide.	**Poids total** de l'azotate d'argent maintenu en fusion jusqu'à poids constant : A. Dans l'air.	B. Réduit au vide.	**Azotate d'argent** produit par 100,000 de métal : A. D'après le poids du sel desséché à son point de fusion.	B. D'après le poids du sel maintenu en fusion jusqu'à poids constant.
				PREMIÈRE SÉRIE.					
				Synthèses faites dans le verre de Bohême.					
	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.		
I.	77,2715	77,2684	0,0155	121,6755	121,6919	121,6585	121,6749	157,492	157,474
II.	99,9965	99,9925	0,0085	157,4815	157,5025	157,4565	157,4770	157,510	157,481
III.	199,994	199,986	0,0860	314,927	314,969	314,891	314,933	157,485	157,477
IV.	300,007	299,996	0,0105	472,3665	472,4303	472,3395	472,403	157,476	157,471
V.	300,011	300,000	0,0130	472,369	472,432	472,348	472,411	157,478	157,470
VI.	404,972	404,997	0,0000	637,605	637,755	637,563	637,713	157,471	157,463
				SECONDE SÉRIE.					
				Synthèses faites dans le platine.					
VII.	200,008	200,000	0,0000	314,888	314,921	314,859	314,901	157,460	157,450
VIII.	200,008	200,000	0,0000	314,946	314,977	314,908	314,938	157,488	157,469
							MOYENNE (1).	157,4857	157,472

(1) Le résultat de la VIIe synthèse étant inexact, par le motif que j'ai indiqué dans le texte, je n'en ai pas tenu compte dans le calcul de la moyenne.

SYNTHÈSE DU SULFURE D'ARGENT.

Jusqu'ici, il n'y a que M. Dumas qui ait tenté de faire la synthèse du sulfure d'argent.

Pour déterminer le rapport proportionnel de ses éléments, il a sulfuré directement l'argent par du soufre pur qu'il faisait passer en excès, à l'état de vapeur, sur le métal chauffé au rouge. Le rapport moyen qu'il a obtenu est celui qui résulte du principe de Prout. En suivant cette méthode, j'ai fait deux séries d'expériences : la première, comprenant trois synthèses, par du soufre pur amené en excès, à l'état de vapeur, sur le métal chauffé au rouge sombre dans un tube de verre de Bohême entouré de magnésie, pour le soustraire à l'action de la flamme du gaz; dans la deuxième, j'ai remplacé le soufre par de l'acide sulfhydrique pur et sec. Dans l'un et l'autre cas, j'ai chassé l'excès de soufre par un courant d'acide carbonique pur et sec.

Comme, dans un premier essai, j'avais constaté, tantôt la formation de traces d'acide sulfureux, tantôt la formation d'acide sulfhydrique, j'ai soupçonné la présence de l'oxygène et de l'acide chlorhydrique dans l'acide carbonique que je préparais avec l'acide chlorhydrique et le marbre, et que je faisais passer d'abord au travers d'une bouillie de bicarbonate de soude, ensuite au travers de tubes remplis de chlorure de calcium. J'ai donc pris le parti de faire passer l'acide carbonique, avant de le sécher complétement :

1° Au travers d'une bouillie de bicarbonate de soude;

2° Sur du bicarbonate de soude sec contenu dans deux tubes en U;

3° Au travers d'un tube de verre de 90 centimètres de

longueur, chaufféau rouge sur toute sa longueur, et rempli, dans sa première moitié, de cuivre réduit par l'hydrogène, et, dans la seconde, d'un mélange d'oxyde de cuivre et de cuivre réduit par l'hydrogène.

L'appareil à dégagement d'acide carbonique se terminait par deux tubes en U, remplis de chlorure de calcium et suivis de deux autres contenant de la ponce sulfurique.

Les causes d'erreurs que j'avais soupçonnées étaient réelles; en effet, quoique j'eusse pris la précaution de laisser dégager l'acide carbonique, pendant *trois* heures, avant de chauffer le tube à cuivre et à oxyde de cuivre, j'ai vu des traces non équivoques d'oxydation du métal sur une longueur de cinq à six centimètres, lorsque j'ai chauffé le tube au rouge sombre; et de plus, j'ai vu se former une quantité très-notable de sous-chlorure de cuivre, preuve évidente que le courant de gaz entraînait avec lui des traces d'oxygène et d'acide chlorhydrique. Comme j'ai déterminé un courant lent d'acide carbonique, j'espère avoir éliminé complétement les causes d'erreurs que je viens de signaler. Mais si j'avais à recommencer ces synthèses, je remplacerais l'acide carbonique par de l'azote, qu'il est si facile d'obtenir pur à l'aide de l'air et du cuivre réduit par l'hydrogène et chauffé au rouge.

L'argent employé dans mes expériences avait été laminé entre deux lames d'argent pur. Le sulfure d'argent formé était admirablement cristallisé. Pour être bien certain du résultat, j'ai pesé deux fois le sulfure d'argent : une première fois, lorsqu'il avait été chauffé au rouge très-sombre dans le courant d'acide carbonique, et une seconde fois, après l'avoir chauffé, dans le même courant, au point de déterminer le ramollissement du verre et la fusion d'une partie du sulfure d'argent.

Dans les deux cas, le poids du sulfure a été absolument le même. La pesée du sulfure produit a été faite, sur les cinq expériences, *trois* fois dans l'air et *deux* fois dans le vide. Les résultats sont tellement concordants qu'on a peine à se figurer qu'il soit possible d'arriver à une pareille précision dans une expérience. Aussi, malgré les préventions que j'avais conçues contre mes premières synthèses, à cause du désaccord qu'elles présentent avec celles de M. Dumas, je ne conserve aucun doute sur l'exactitude de ces déterminations.

Voici les données de ces cinq expériences :

Synthèses du sulfure d'argent.

Nos D'ORDRE.	Poids de l'argent dans l'air.	Poids de l'argent réduit au vide.	Poids apparent du sulfure d'arg.	Poids du sulfure réduit au vide.	SULFURE D'ARGENT PRODUIT par 100,00 de ce métal :
	gr.	gr.	gr.	gr.	
I.	59,425	59,4225	68,247	68,24823	114,854
II.	104,145	104,139	119,606	119,6078	114,853
III.	191,917	191,9094	220,412	220,4158	114,854
IV.	150,0058	150,000	* 172,287	172,2765	114,851
V.	249,061	249,076	* 286,078	286,061	114,849
				MOYENNE . . .	114,8522

* Les pesées du sulfure marqué d'un astérisque ont été faites dans le vide.

DÉTERMINATION DU RAPPORT PROPORTIONNEL ENTRE L'ARGENT ET LE CHLORURE DE POTASSIUM, LE CHLORURE DE SODIUM ET LE CHLORURE D'AMMONIUM.

La détermination du rapport proportionnel entre ces quatre corps peut se faire avec une telle exactitude, que si on parvient à acquérir la conviction ou la certitude que les corps mis en expérience sont purs, le résultat obtenu doit être considéré comme presque absolument exact. J'avais donc, dans ces déterminations, un moyen infaillible de soumettre la loi de Prout à une épreuve décisive, irrévocable. J'ai mis, en conséquence, tous les soins imaginables pour me procurer ces chlorures purs. A cet effet, j'ai eu recours aux forces physiques et chimiques pour en séparer les corps qui pourraient y être combinés ou mêlés d'une manière plus ou moins stable. Afin de contrôler les résultats les uns par les autres, j'ai répété les déterminations un si grand nombre de fois, que je doute fort qu'il existe, dans les annales des sciences chimiques, un exemple d'un effort plus considérable pour arriver à la découverte de la vérité. J'ai consacré une année de travail à ces expériences qui, en apparence, semblent si simples.

DÉTERMINATION DU RAPPORT PROPORTIONNEL ENTRE L'ARGENT ET LE CHLORURE DU POTASSIUM.

Je vais exposer le plus brièvement possible tous les moyens que j'ai employés pour me procurer du chlorure de potassium. Cette exposition est fastidieuse; mais elle me paraît tout à fait indispensable, parce que j'attache une haute importance à la détermination du rapport proportionnel entre l'argent et le chlorure du potassium.

I. *Chlorure de potassium du chlorate de potasse.* — Le chlorate de potasse le plus pur qu'on puisse obtenir à l'aide de la voie de la cristallisation répétée contient toujours du fer, du manganèse, de la silice et parfois de l'alumine et du cuivre. M. de Marignac a déja constaté la difficulté de séparer le fer du chlorate et du perchlorate.

Pour arriver à l'élimination de ces matières étrangères, j'ajoute à une solution filtrée et bouillante de chlorate, rendue alcaline par la potasse pure, quelques gouttes de solution de sulfure de potassium. Après un quart d'heure d'ébullition, je filtre le liquide bouillant et j'y ajoute, tout en le maintenant en ébullition, une nouvelle quantité de sulfure de potassium. Si, à la première addition du sulfure alcalin, j'ai maintenu le liquide assez longtemps en ébullition, il ne se produit plus la moindre coloration à l'addition suivante. Arrivé à ce résultat, je refroidis brusquement la solution, afin d'obtenir le sel sous forme de poussière cristalline. La bouillie est introduite dans un appareil à déplacement, dont le bas est bouché par un tampon de linge, lavé à l'eau alcaline d'abord et ensuite à l'eau acide. Cet appareil est appliqué, à l'aide d'un tube de caoutchouc, sur un réservoir mis en communication avec une pompe pneumatique. Quelques coups de pompe éliminent à l'instant l'eau mère, et le sel paraît sec. Je l'arrose ensuite d'eau pure, petit à petit, tout en faisant agir la pompe, jusqu'à ce que le liquide qui s'échappe par le bas ne présente plus de réaction alcaline, ne précipite plus et ne se colore plus par l'azotate d'argent. La purification ainsi faite exige très-peu d'eau de lavage. Deux kilogrammes de chlorate du commerce donnent, du premier coup, de sept à huit cents grammes de sel complétement dépouillé de fer, de cuivre et de chlorure, mais

il retient toujours de la silice et parfois de l'alumine. Je le redissous ensuite, à trois reprises différentes, dans de l'eau pure, en ayant chaque fois la précaution de refroidir brusquement la solution et d'éliminer l'eau mère dans l'appareil à déplacement, sous l'influence de quelques coups de pompe.

Le chlorate ainsi obtenu et desséché, je le décompose dans une cornue de platine, par une *chaleur ménagée.* Il se dégage des traces de chlore, et il se produit un chlorure sans la moindre réaction alcaline. En employant le chlorate obtenu par la voie de la cristallisation seule, qui, par conséquent, retient au moins du manganèse, du fer et de la silice, on obtient un dégagement de chlore plus prononcé et un chlorure à réaction alcaline. Le chlorate le plus pur, en se décomposant, produit d'ailleurs un dégagement très-notable de chlore, lorsqu'on ne ménage pas assez la chaleur.

Comme le chlorure ainsi obtenu renferme encore des traces de silice et parfois de l'alumine, il s'agit de les séparer. Voici les différents moyens auxquels j'ai eu recours pour atteindre ce résultat.

Je fonds le chlorure dans un creuset de platine renfermé dans un second creuset. Je promène ensuite dans le liquide un fil de platine recourbé, autour de la courbure duquel j'ai attaché une pelote en fil fin de platine. Je ramasse ainsi toutes les matières en suspension. Lorsqu'il n'y a plus de points brillants, car c'est sous cette forme que se présentent la silice et l'alumine dans les chlorures fondus, je laisse refroidir lentement les creusets. Une partie du chlorure étant solidifiée, je décante et je fais passer au travers de la masse solide ce qui est resté liquide. J'opère donc une véritable filtration du chlo-

rure fondu au travers des cristaux de cette même matière.

Le chlorure reçu dans un vase de platine et solidifié se présente sous forme d'une masse vitreuse, incolore, parfaitement homogène, ou sous la forme d'une masse cristalline offrant une texture cubique, suivant que le refroidissement s'est opéré rapidement ou lentement. Sous ces deux formes, il possède une pesanteur spécifique sensiblement différente.

Je ne me suis servi de ce chlorure pour les déterminations que lorsqu'une partie reprise par de l'eau produisait un liquide neutre au tournesol et d'une *limpidité absolue*, ce qui, je l'avoue, est très-rare.

Les résultats inscrits sous les n^{os} I et II (2me série) proviennent de *deux échantillons différents* de chlorure obtenu de cette manière.

Ce chlorure ainsi purifié a été dissous dans l'eau pure contenue dans une capsule de platine. Après un long repos, la solution, tout à fait limpide, a été décantée dans une cornue de platine et additionnée de chlorure d'ammonium obtenu par la combinaison directe de l'ammoniaque et de l'acide chlorhydrique purs à l'état de gaz. Le mélange a été évaporé jusqu'à siccité. Le résidu, bien séché, a été introduit par petites parties à la fois dans un creuset de platine, contenu dans un second, et a été fondu. Après un refroidissement, la partie du chlorure qui était restée liquide a été filtrée au travers de la masse cristalline produite.

Le chlorure de potassium ainsi préparé a toujours été parfaitement incolore, homogène. Dissous dans l'eau, sa solution a été d'une limpidité absolue et tout à fait neutre au tournesol.

Les n°s III, IV et IX dont la pesée a été faite dans le vide,

se rapportent à deux échantillons différents de ce chlorure.

Quoique ces chlorures aient fourni des résultats si concordants, ils pouvaient néanmoins contenir des chlorures différents. J'ai essayé de m'en assurer par deux voies distinctes : premièrement, en ramenant une partie de ces chlorures par la voie de la cristallisation de sa solution dans l'eau pure en quatre parties successivement décroissantes; et, secondement, en faisant agir sur le chlorure une force chimique, c'est-à-dire en l'engageant dans une combinaison parfaitement définie, susceptible d'être bien purifiée.

A cet effet, j'ai saturé environ deux cents centimètres cubes d'eau pure et bouillante, contenue dans un vase de platine, par le chlorure de potassium de la détermination n° IX (2me série), et j'ai déterminé rapidement la cristallisation du chlorure. L'eau mère décantée, additionnée de l'eau de lavage, a été évaporée jusqu'à pellicule et a fourni une deuxième eau mère, qui a été évaporée après l'addition des eaux de lavage jusqu'à pellicule, et a donné une troisième quantité de chlorure. L'eau mère, d'où ce chlorure s'était déposé, a été évaporée jusqu'à siccité. Les quatre échantillons de chlorure, qui étaient en quantités décroissantes, ont été mêlés avec le dixième de leur poids de chlorure d'ammonium pur et soumis ainsi à la fusion.

Tous les chlorures obtenus étaient incolores, et se dissolvaient dans l'eau en produisant un liquide neutre d'une limpidité complète. Les résultats inscrits sous les n°s IX*a*, IX*b*, IX*c*, IX*d* se rapportent à la détermination de ces quatre échantillons du chlorure.

II. *Chlorure de potassium du chloro-platinate de potassium.* — J'ai uni le chlorure de potassium du chlorate au bichlorure de platine, pour le séparer des chlorures qu'il

pourrait contenir et que la voie de la cristallisation ne séparerait pas. Dans ce but, je me suis procuré du platine pur en assez grande quantité. J'ai suivi pour cela la méthode décrite par Berzelius, qui est dispendieuse, puisqu'elle a entraîné avec elle la détérioration complète d'un grand creuset de platine dans lequel j'ai exécuté l'opération. J'ai répété trois fois la purification au lieu de deux, comme l'a prescrit l'illustre chimiste suédois. Le platine ainsi purifié, est beaucoup plus blanc que le métal du commerce. Fondu, il est excessivement ductile et malléable, comme M. Henri Sainte-Claire-Deville l'a constaté tout récemment.

J'ai dissous ensuite ce platine dans de l'eau régale faible, en employant, à cet effet, un ballon de verre de Bohême. Le chlorure, évaporé jusqu'à siccité, a été repris par de l'alcool. J'y ai ajouté ensuite une solution aqueuse de chlorure de potassium du chlorate, en prenant la précaution de laisser beaucoup de platine non précipité. Le chloro-platinate de potassium a été lavé d'abord avec de l'alcool faible contenant du chlorure de platine en solution, et ensuite à l'aide de l'alcool faible et pur. Le chloro-platinate de potassium a été mêlé avec le quart de son poids de chlorure d'ammonium tout à fait pur, et on a calciné au rouge vif dans un creuset de platine. Le résidu a été repris par de l'eau froide et pure, et la *solution a été filtrée au travers de la mousse de platine pure assez fortement chauffée* et placée dans un entonnoir effilé. J'ai pris la mousse de platine comme moyen de filtration, parce que j'ai remarqué que la solution des chlorures alcalins qu'on fait passer par le papier lui enlève toujours des traces de silice.

Afin de me mettre à l'abri de parcelles métalliques qui pourraient être entraînées, j'ai abandonné, pendant vingt-quatre heures au moins, la solution dans un vase de platine au repos absolu. Au bout de ce temps, le liquide a été

décanté avec précaution, mêlé avec du sel ammoniac pur, et évaporé jusqu'à siccité dans un vase de platine. Le mélange est, enfin, fondu dans un double creuset de platine. Le chlorure fondu n'a jamais présenté de traces de points brillants. On peut le décanter jusqu'à la dernière goutte sans y apercevoir un corps étranger quelconque. Solidifié, il est tout à fait incolore; repris par de l'eau, il produit une solution neutre d'une limpidité absolue.

Les n^{os} V et VI (2me série) du tableau se rapportent au chlorure de potassium extrait du chloro-platinate de potassium, et le n° VII au même chlorure, qui a été combiné *deux fois* et séparé *deux fois* par le moyen que je viens d'indiquer.

III. *Chlorure de potassium du nitre.* — Deux échantillons différents de nitre, du poids de deux cent cinquante grammes environ, qui avaient cristallisé au moins une dizaine de fois chacun, et qui étaient privés complétement de fer, de manganèse et de cuivre, etc., ont été mêlés avec une fois et demie leur poids de chlorure d'ammonium pur. Chacun de ces mélanges a été projeté petit à petit dans une grande capsule de platine chauffée au rouge bien décidé. La première partie du mélange attaque assez fortement le vase de platine, mais une fois le fond de la capsule couvert de chlorure alcalin, j'ai pu continuer les additions de mélange sans altérer sensiblement le métal. A chaque addition, il se produit une déflagration. Le chlorure de potassium obtenu est pulvérisé et mêlé à un dixième de son poids de sel ammoniac pur, et de *chloro-platinate d'ammonium*. Le tout est fondu dans un double creuset de platine. Le platine provenant de la décomposition du chloro-platinate d'ammonium entraîne avec lui, au fond du vase, *la silice que le nitre le plus pur contient toujours*. Après un certain temps de repos, on décante le

liquide dans un vase de platine. Le chlorure de potassium obtenu ainsi présente une *teinte violacée* très-prononcée, due à du platine très-divisé interposé.

Pour séparer ce platine, j'ai repris le chlorure par de l'eau froide et pure, et j'ai filtré la solution au travers de la mousse de platine assez fortement chauffée. Le liquide filtré, après vingt-quatre heures de repos, est traité comme je l'ai dit pour le chlorure de potassium extrait du chloroplatinate de potassium.

Les deux chlorures ainsi produits étaient l'un et l'autre tout à fait incolores, neutres au tournesol, et ont produit un liquide absolument limpide avec l'eau froide.

Les déterminations des n°s VIII et X (2me série) se rapportent à ces deux échantillons de chlorure.

Cinquante grammes au moins du chlorure du n° X furent dissous dans l'eau pure, et ramenés par la cristallisation en quatre parties successivement décroissantes, comme je l'ai dit pour le chlorure préparé à l'aide du chlorate. J'ai déterminé le rapport proportionnel des quatre échantillons ainsi obtenus; le résultat se trouve aux n^{os} X*a*, X*b*, X*c*, X*d* (2me série).

IV. *Chlorure de potassium préparé à l'aide du tartre.* — De la crème de tartre cristallisée dix fois fut carbonisée dans un creuset d'argent, et le charbon épuisé par de l'eau pure. Le carbonate de potasse fut additionné d'acide chlorhydrique pur en excès, et la liqueur évaporée jusqu'à siccité. Le résidu fut chauffé au rouge sombre et repris, après le refroidissement, par de l'eau froide. La solution fut abandonnée au repos jusqu'à ce qu'elle fût devenue complétement limpide par le dépôt de silice. Décantée ensuite et sursaturée d'ammoniaque pure, elle laissa déposer des traces de peroxyde de fer et d'alumine. Après que la liqueur fut devenue de nouveau limpide, je l'évaporai dans

un vase de platine, et je mêlai le résidu d'un dixième de son poids de sel ammoniac pur, et de chloro-platinate d'ammonium. Le mélange fut fondu, et le chlorure produit fut traité comme je l'ai dit pour le chlorure de potassium préparé à l'aide du nitre.

Ce chlorure était absolument incolore, neutre, et se dissolvait dans l'eau en donnant naissance à un liquide tout à fait limpide.

Les données inscrites sous le n° XI se rapportent au chlorure préparé de cette manière.

MODE DE DÉTERMINATION DU RAPPORT PROPORTIONNEL ENTRE L'ARGENT ET LES CHLORURES.

Je vais indiquer maintenant comment j'ai procédé à la détermination du rapport proportionnel entre l'argent et les chlorures. J'ai suivi à cet égard le procédé de Gay-Lussac pour l'essai de l'argent par la voie humide. Ce moyen a été appliqué déjà par M. de Marignac et par M. Pelouze. Presque tout le dernier travail de M. Dumas sur les équivalents repose d'ailleurs sur la méthode de la voie humide.

Pour l'exécuter, *j'ai pesé, soit dans l'air, soit dans le vide, une certaine quantité de chlorure, et j'ai calculé et pesé ensuite, en partant de la loi de Prout, la quantité d'argent nécessaire pour précipiter le chlore renfermé dans le chlorure.* J'admettais pour l'argent 108, pour le chlorure de potassium $39 + 35,5 = 74,5$; pour le chlorure de sodium $23 + 35,5 = 58,5$; et pour le chlorure d'ammonium $4 + 14 + 35,5 = 53,5$. L'excédant d'argent dans le liquide, après la double décomposition, et la valeur de cet excédant me fournissaient le rapport du nombre proportionnel de l'argent et des chlorures.

Voici comment j'ai procédé à l'opération. L'argent, après

avoir été rougi dans un creuset du même métal, et convenablement refroidi dans l'air, est pesé et introduit dans un flacon de verre blanc bouché à l'émeri, à parois très-épaisses, pouvant résister à dix atmosphères au moins de pression intérieure. Je verse ensuite sur le métal dix fois son poids d'acide azotique pur à 25° Baumé. J'adapte le bouchon, et je le fixe solidement à l'aide de fortes ficelles. J'entoure ensuite le flacon d'une toile métallique, et je le place dans un bain où sa température s'élève jusqu'à 45° à 50°. Au bout de vingt-quatre à trente-six heures, tout l'argent est dissous, sans qu'une trace de gaz se soit développée, et, par conséquent, sans que rien soit sorti du flacon. En effet, le deutoxyde d'azote, à mesure qu'il se produit, réduit l'acide azotique à l'état d'acide azoteux ou d'acide hypoazotique, qui, à cette température, reste parfaitement dissous dans le grand excès d'acide azotique employé. Si la température du bain ne dépasse pas 50°, il n'y a absolument rien à craindre. J'ai fait dans ces conditions, et sans qu'il m'arrivât un accident, au delà de cent dissolutions d'argent en vase clos, en employant de trois jusqu'à cinquante grammes d'argent à la fois. Seulement, deux fois la température du bain s'étant élevée beaucoup plus haut, deux flacons qui y étaient plongés ont cédé à la pression interne, et ont produit une assez forte explosion. J'ai eu recours à la dissolution de l'argent en vase clos, parce que j'ai acquis la certitude que le procédé de dissolution à vase ouvert, tel qu'il est pratiqué dans les ateliers d'essai des Monnaies, expose à de petites pertes d'argent. J'ai vu des essayeurs d'une habileté éprouvée obtenir, dans trois essais d'un même argent, des résultats présentant des différences plus grandes que les erreurs que comporte l'admirable méthode de Gay-Lussac. Le même fait s'est présenté chez moi lorsque j'ai voulu me familiariser avec cette mé-

thode, pour me préparer à mes déterminations. D'ailleurs, la *présence constante* de l'argent dans l'eau de lavage du gaz provenant de la dissolution du métal, lors des synthèses de l'azotate et du chlorure d'argent, montre suffisamment la nécessité d'opérer cette dissolution soit en vase clos, soit dans des appareils dans lesquels les gaz qui s'échappent peuvent venir se laver. Je dois ajouter toutefois, que la perte éprouvée sur un gramme d'argent n'atteint jamais l'exactitude de l'essai de l'argent dans les Monnaies, eu égard à la limite si large dans laquelle on se renferme.

La dissolution du métal étant opérée, et le flacon bien refroidi, j'introduis une quantité d'eau pure telle, qu'avec l'acide ajouté, le poids total du liquide s'élève au *minimum* à trente-cinq et au *maximum* à cinquante fois le poids de l'argent employé. Dans cet état, je porte le flacon dans une chambre obscure et éclairée à l'aide de la lumière du gaz. Après avoir incliné convenablement le flacon, j'y fais pénétrer un tube bouché, fixé à une tige de platine, et contenant le chlorure pesé avec la précision que me donnent les balances employées. Je fais tomber ensuite le chlorure dans la solution d'argent, je lave à plusieurs reprises le tube à l'eau, pour ne pas perdre les traces de chlorure qui pourraient y être restées adhérentes. Après avoir solidement bouché le flacon et l'avoir enveloppé de caoutchouc, je le fais secouer jusqu'à ce que le liquide, trouble d'abord, se soit parfaitement éclairci. Je procède alors à l'essai de l'argent non précipité. A cet effet, j'ai préparé avec les plus grands soins des liqueurs décimes de sel marin et d'argent, telles qu'on les emploie dans les ateliers d'essai des Monnaies.

D'un autre côté, j'ai confectionné moi-même des pipettes, des tubes qui, étant vidés dans *une position verticale*, me

fournissent dix, cinq, quatre, trois, deux, un, un demi-centimètre cube de solution décime. J'ai construit en outre des compteurs qui, placés dans *une position verticale*, débitent des gouttes présentant exactement un vingtième de centimètre cube. Le compteur lui-même et les tubes de un demi-, un et deux centimètres sont subdivisés en vingtièmes de centimètre cube. Le petit compteur se compose d'un tube gradué de quatre à cinq millimètres de diamètre intérieur, effilé au point de présenter une ouverture d'un millimètre à peu près de diamètre, et soudé à un plus large tube ouvert, mais dont l'ouverture est couverte par une feuille de caoutchouc vulcanisé, repliée sur la paroi du tube et plus ou moins fortement attachée sur celui-ci, suivant qu'on veut avoir un débit plus ou moins rapide de gouttes : mes compteurs n'en donnaient que cinq ou six par minute.

Il est de toute nécessité de tenir les compteurs dans une position verticale; car le même instrument qui fournit avec la plus grande précision vingt gouttes par centimètre cube, en débite dix-sept ou dix-huit, lorsqu'il est incliné vers 45 degrés; dans une position de 10° à 15°, il ne faut plus que seize ou dix-sept gouttes pour avoir un centimètre.

Pour faire l'essai, j'ai pris en outre les dispositions suivantes : Dans une caisse longue et étroite, dont la partie antérieure était munie de verre jaune, et la partie postérieure éclairée par une lampe à gaz, je fixai un ballon parfaitement sphérique, et contenant une solution saturée de chromate double de potasse et de soude, de manière à concentrer la lumière et à obtenir un cône de lumière jaune. Je disposai ensuite le flacon contenant l'essai dans une position telle, que la surface du liquide était traversée par le faisceau de lumière jaune. Pour l'observation, je me

plaçai de manière à faire un angle de 60° avec le rayon lumineux traversant le flacon. Lorsqu'on se sert de cet artifice, un liquide renfermant *deux milligrammes* d'argent par litre produit un précipité de chlorure d'argent *jaune opaque* et TERNE, par un *demi-centimètre* de liqueur décime qu'on laisse tomber avec précaution à sa surface. La quantité d'argent étant ramenée à *un milligramme*, le précipité de chlorure est *jaune opaque* et BRILLANT; le liquide étant appauvri au point de ne plus contenir au delà d'*un vingtième de milligramme* d'argent par litre, il se produit encore un trouble appréciable par l'addition d'une quantité correspondante de liqueur décime. Il suffit d'attendre assez longtemps, sans toucher au flacon, pour en acquérir la certitude. Cependant, dans mes essais, je n'ai inscrit que les *dixièmes de milligramme*.

Dans toutes mes expériences, j'ai continué les additions de liqueur décime saline tant que j'ai vu apparaître du trouble à la surface du liquide, après un repos de quinze minutes. Lorsque j'étais arrivé à la limite extrême, et qu'enfin je l'avais dépassée, j'ajoutais cinq centimètres de liqueur décime d'argent. Après l'agitation, je détruisais les trois quarts de l'argent mis en excès, de manière à obtenir immédiatement, par l'agitation, un liquide limpide et approchant de très-près de la limite extrême. Lorsqu'il y avait une différence dans le résultat de deux essais, différence qui n'a jamais dépassé deux à trois dixièmes de milligramme, j'ai toujours pris le résultat *minimum*.

Ceux qui ont fait beaucoup d'essais par la voie humide, ont observé que la paroi interne d'un flacon dans lequel ils ont agité pendant longtemps du chlorure d'argent, produit par précipitation successive, se couvre d'une espèce de vernis de chlorure, se graisse et perd ainsi sa transparence. Pour me mettre à l'abri de cet inconvé-

nient, lorsqu'il s'est présenté, j'enlevais, à l'aide d'une pipette propre, une partie du liquide agité et devenu limpide par un repos suffisant, je le versais dans un flacon de cristal à parois plates, et recherchais dans ce second flacon même la présence de l'argent ou du sel marin en excès. Le liquide du flacon était toujours ajouté au premier, lorsqu'il fallait continuer l'opération.

L'essai présente une autre difficulté, qui peut induire singulièrement en erreur quand on n'en est pas prévenu. Un liquide dont on a précipité, à l'aide d'une liqueur saline, à peu près tout l'argent, mais contenant encore entre *un* et *deux* milligrammes d'argent par litre, précipite également par l'addition d'une solution décime d'argent et de sel marin. Mais dans ce cas, il existe une différence très-notable entre le trouble produit. Le précipité résultant de l'addition de la liqueur décime saline, dans l'essai contenant d'un à deux milligrammes d'argent à l'état d'azotate, est toujours *jaune opaque* et *brillant;* tandis que le précipité formé par l'addition de l'azotate d'argent, dans le même liquide, est *blanchâtre* et *translucide*. Je m'explique cette anomalie par la faible solubilité du chlorure d'argent dans l'azotate alcalin qui est en dissolution, et qui se précipite en présence d'une solution argentifère plus riche qu'elle.

Quoi qu'il en soit de cette difficulté, j'ai toujours ajouté de la liqueur décime saline jusqu'à la cessation de tout précipité.

Tel est le moyen d'essai que j'ai employé pour toutes mes déterminations par doubles décompositions.

Je reviens maintenant au chlorure de potassium.

J'ai fait deux séries de déterminations; la première a été exécutée près de trois années avant la deuxième; j'en sépare les résultats, parce que trois des cinq expériences

composant la première série ont été faites avec de l'argent préparé par le procédé de Gay-Lussac. L'argent du n° I avait subi un traitement; celui du n° II, deux traitements; et celui du n° III, trois traitements. Cet argent n'est pas pur, ainsi que je l'ai dit; mais comme j'ai déterminé avec soin le titre de celui que j'ai employé en le comparant au métal obtenu par l'électrolyse ou par le procédé de M. Liebig, j'ai pu faire subir aux poids la correction nécessaire. Ces trois déterminations montrent mieux que tous les raisonnements jusqu'où l'impureté du métal peut affecter le résultat. Ce n'est que pour ce motif que je les publie. Les dix-neuf expériences, composant la deuxième série, sont plus que suffisantes pour établir le véritable rapport proportionnel entre l'argent et le chlorure de potassium.

Les deux dernières déterminations de la première série ont été faites avec de l'argent obtenu, le n° IV par le phosphore divisé et l'azotate d'argent pur et en excès, et le n° V par la décomposition de l'acétate d'argent cristallisé un grand nombre de fois, et préparé d'ailleurs avec de l'argent déjà purifié.

Le chlorure de potassium employé dans les cinq déterminations de la première série était le même, et provenait des analyses de chlorate de potasse que je décris plus loin. J'en avais séparé les traces de silice et d'alumine par les moyens indiqués plus haut. La dissolution était neutre, et fournissait un liquide d'une limpidité absolue.

L'argent employé pour les déterminations de la deuxième série a été préparé soit par l'électrolyse, soit par le procédé de M. Liebig, ou par la décomposition du chlorure pur à l'aide du carbonate de soude. Tout l'argent avait été comparé au plus pur que j'aie pu me procurer par le moyen indiqué plus haut. Le métal qui a servi à l'expérience n° VII a été préparé par M. Liebig.

Rapport proportionnel entre l'argent et le chlorure de potassium.

PREMIÈRE SÉRIE.

Nos D'ORDRE.	Poids du chlorure de potassium dans l'air.	Poids du chlorure de potassium réduit au vide.	Poids de l'argent dans l'air.	Poids de l'argent réduit au vide.	Poids de l'argent corrigé d'après les matières étrangères.	Poids de l'excédant d'argent après la double décomposition.	Poids du chlorure de potassium correspondant à l'excédant d'argent.	100,000 D'ARGENT équivalent à chlorure de potassium. A. d'après le poids du métal brut.	B. d'après le poids réel du métal.
I.	gr. 7,4461	gr. 7,450	gr. 10,8004	gr. 10,800	gr. 10,7976	gr. 0,0169	gr. 0,0117	69,0898	69,105
II.	7,4461	7,450	10,8004	10,800	10,7983	0,0173	0,0120	69,093	69,104
III.	7,4461	7,450	10,3004	10,800	10,79914	0,0182	0,0126	69,098	69,103
IV.	7,4461	7,450	10,8004	10,800	10,800	0,0191	0,0132	69,104	69,104
V.	7,4461	7,450	10,8004	10,800	10,800	0,0189	0,0131	69,102	69,102
								MOYENNE.	69,1036

Rapport proportionnel entre l'argent et le chlorure de potassium.

SECONDE SÉRIE.

Nos D'ORDRE.	Poids du chlorure de potassium dans l'air.	Poids du chlorure de potassium réduit au vide.	Poids de l'argent dans l'air.	Poids de l'argent réduit au vide.	Poids de l'excédant d'argent après la double décomposition.	Poids du chlorure de potassium correspondant à l'excédant d'argent.	100,000 D'ARGENT équivalent à chlorure de potassium :
	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	
I.	2,09325	2,09450	3,03618	3,03636	0,0055	0,0038	69,105
II.	1,98565	1,98685	2,88010	2,88028	0,0050	0,0034	69,099
III.	4,4759	4,4786	6,4920	6,49240	0,0115	0,0080	69,107
IV.	4,7013	4,7041	6,81890	6,81930	0,0121	0,0084	69,103
V.	7,08925	7,09352	10,28258	10,28320	0,0185	0,0128	69,103
VI.	8,8827	8,88805	12,8839	12,8847	0,0230	0,0159	69,105
VII.	9,65585	9,66160	14,0053	14,00615	0,0245	0,0168	69,104
VIII.	8,0961	8,10100	11,74300	14,74373	0,0202	0,0139	69,099
IX.	22,3365	22,3500	32,3980	32,4060	0,0572	0,0395	69,1034

IX^a.	4,1246	4,12706	5,98248	5,98285	0,0106	0,0074	69,104
IX^b.	3,2632	3,26516	4,73310	4,73338	0,0083	0,0057	69,103
IX^c.	5,8849	5,88845	8,53575	8,53627	0,0149	0,0103	69,102
IX^d.	5,1692	5,17232	7,49763	7,49812	0,0131	0,0091	69,104
X.	3,83185	3,83415	5,55790	5,55823	0,0097	0,0067	69,104
X_a.	3,8423	3,84461	5,5730	5,5734	0,0099	0,0069	69,105
X^b.	4,1910	4,19350	6,07880	6,0792	0,0108	0,0074	69,103
X_c.	5,17925	5,18237	7,51220	7,51267	0,0130	0,0090	69,101
X^d.	3,58975	3,59191	5,20670	5,20700	0,0092	0,0064	69,105
XI.	7,2525	7,25682	10,51930	10,51995	0,0194	0,0128	69,103
						Moyenne.	69,103

DÉTERMINATION DU RAPPORT PROPORTIONNEL ENTRE L'ARGENT ET LE CHLORURE DE SODIUM.

J'ai fait dix déterminations du rapport proportionnel entre l'argent et le chlorure de sodium. A cet effet, je me suis servi de chlorure de sodium préparé par *six procédés différents*. Je vais exposer brièvement chacun d'eux.

I. *Chlorure de sodium par le carbonate de soude.* — Du bicarbonate de soude du commerce a été chauffé au rouge sombre dans un vase d'argent, pour rendre insoluble le fer que ce composé renferme toujours. Le résidu refroidi a été repris par de l'eau froide et pure. La solution a été évaporée jusqu'à pellicule dans un vase de platine, et abandonnée ensuite à la cristallisation, qui a été répétée à dix reprises différentes.

Le carbonate a été transformé en chlorure dans le vase de platine même, en faisant passer dans la solution un courant d'acide chlorhydrique pur. Le sel marin obtenu a été desséché et rougi légèrement, puis repris par de l'eau froide. La solution, décantée, après un repos de vingt-quatre heures, pour la séparer de la silice qui s'y était déposée, a été évaporée de nouveau. Le chlorure de sodium, tout à fait blanc, a été mêlé d'un dixième de son poids de chlorure d'ammonium pur mélangé de chloroplatinate d'ammonium, et a été traité comme je l'ai dit pour le chlorure de potassium obtenu par l'azotate de potasse.

Ce chlorure de sodium ainsi produit est tout à fait incolore, légèrement hygrométrique, propriété que ne possède pas le chlorure de potassium. Sa pesanteur spécifique diffère suivant que, fondu, il a été lentement ou rapide-

ment refroidi. Je l'ai trouvée comprise entre 2,125 et 2,150. En se dissolvant dans l'eau froide, ce chlorure produit une solution neutre et d'une limpidité absolue.

Les nos I et II représentent les résultats fournis par deux échantillons de chlorure produits par deux carbonates de soude distincts. L'argent qui a servi au no II a été préparé par M. Liebig.

II. *Chlorure de sodium par le sel gemme incolore.* — Du sel gemme tout à fait incolore, dépourvu de fer, de manganèse et de sulfate, mais contenant des traces de magnésium et de calcium, fut soumis, dans un vase de platine, à six cristallisations à chaud. *L'eau mère bouillante pouvant contenir du potassium a toujours été rejetée.* Le sel tout à fait blanc fut pulvérisé et épuisé par de l'alcool à 96° centésimaux, et mis ensuite en digestion avec de l'alcool à 65° additionné de bichlorure de platine. La solution alcoolique limpide fut séparée et remplacée par une nouvelle quantité d'alcool à 70°, contenant encore du bichlorure de platine, jusqu'à ce que le tiers environ du sel fût dissous. Les solutions furent réunies.

La masse saline restante fut traitée par une nouvelle quantité d'alcool à 70° centésimaux et additionnée de bichlorure de platine, de manière à laisser indissous le tiers environ du sel employé. Les solutions obtenues dans ce nouveau traitement furent encore réunies. La première et la deuxième solution représentaient donc, chacune, le tiers du poids total du sel mis en expérience. Les deux solutions furent précipitées *séparément* par du sel ammoniac absolument pur. Après un repos convenable, elles furent décantées et évaporées jusqu'à siccité dans une cornue de platine. Le sel marin fut additionné de sel ammoniac pur et de chloro-platinate d'ammonium pur, et

traité comme je l'ai dit pour le chlorure de potassium retiré du nitre.

Le n° III représente le résultat fourni par une partie du premier tiers du sel, et les n° IV et V se rapportent aux résultats obtenus par une partie du deuxième tiers. Ces résultats d'une concordance si extraordinaire prouvent l'identité de ces deux chlorures, et démontrent aussi à quelle précision on peut arriver par l'application de la voie humide.

III. *Chlorure de sodium par le sulfate de soude.* — Du sulfate de soude dépouillé de tous métaux étrangers à l'aide de l'ébullition de la solution avec un petit excès de sulfure de sodium et de carbonate de soude, fut soumis à une dizaine de cristallisations. Le sel ainsi obtenu fut séché dans un vase de platine et mélangé avec deux fois son poids de chlorure d'ammonium préparé par l'action directe de l'ammoniaque et de l'acide chlorhydrique purs. Le mélange fut chauffé au rouge sombre. Le résidu, additionné encore une fois de son poids de sel ammoniac pur, fut chauffé au rouge une deuxième fois. Tout le sulfate est transformé ainsi en sel marin, souillé de traces de platine et de silice. Il est fondu avec une petite quantité de sel ammoniac et de chloro-platinate d'ammonium purs, et traité comme je l'ai indiqué pour le chlorure de potassium du nitre.

Le n° VI se rapporte au résultat qu'il a fourni.

IV. *Chlorure de sodium par le tartrate de soude.* — Du carbonate de soude pur fut neutralisé par de l'acide tartrique préparé en décomposant le tartrate de plomb par l'acide sulfhydrique.

Le tartrate, cristallisé un grand nombre de fois, fut desséché et bouilli à plusieurs reprises avec de l'alcool à

96 centièmes, et transformé en chlorure par le moyen que j'ai employé pour la préparation du chlorure de potassium, à l'aide de la crème de tartre pure.

Le résultat fourni est inscrit au n° VII.

V. *Chlorure de sodium par le nitrate de soude.* — A cet effet, j'ai préparé du nitrate de soude pur par le nitre du Chili, dont j'ai éliminé les métaux étrangers par un mélange de sulfure de sodium et de carbonate de soude, et que j'ai fait cristalliser ensuite une dizaine de fois au moins dans de l'eau pure. Ce nitrate a été converti en chlorure pur par le moyen indiqué pour la transformation du salpêtre en chlorure de potassium.

Le n° VIII présente le résultat obtenu à l'aide de ce chlorure.

VI. *Chlorure de sodium par le chloro-platinate de sodium.* — Le chlorure de sodium du sel gemme purifié par le bichlorure de platine et l'alcool, et dont les résultats sont donnés aux n°s III, IV et V, fut mêlé à trois fois son poids de bichlorure de platine. Le mélange fut dissous dans l'eau pure, et la solution fut évaporée jusqu'à siccité. *Le résidu, repris par une petite quantité d'eau, s'y redissout intégralement.* Cette solution évaporée jusqu'à pellicule est abandonnée à la cristallisation; l'eau mère est décantée. Les cristaux d'un jaune d'or pur sont repris par la plus petite quantité possible d'eau bouillante, et fournissent, par refroidissement, une nouvelle cristallisation de chloro-platinate de sodium. J'ai déterminé ainsi la dissolution et la cristallisation du chloro-platinate de sodium jusqu'à six fois. Arrivé à ce point, j'en ai distrait une certaine quantité, et j'ai continué les dissolutions et les cristallisations encore six fois.

Les deux chloro-platinates ainsi préparés étaient d'un

jaune d'or pur; après les avoir dissous dans de l'eau, je les ai décomposés séparément par le chlorure d'ammonium pur, et j'ai évaporé la solution jusqu'à siccité dans un vase de platine. Les chlorures obtenus ont été traités ensuite comme je l'ai dit pour le chlorure de potassium du nitre.

En faisant subir un si grand nombre de cristallisations au chloro-platinate de sodium, j'avais pour but de concentrer dans les eaux mères les chloro-platinates plus solubles que celui de sodium, et dans le chloro-platinate de sodium les chloro-platinates moins solubles que lui, comme, par exemple, du chloro-platinate de potassium, si tant est que le sel marin employé à la préparation du sel double pût contenir des traces de composé de potassium.

J'avais commencé l'opération sur trois cents grammes environ de chloro-platinate de sodium, et j'avais entraîné à la fin au delà des deux tiers du composé avec les eaux mères.

Le n° IX présente le résultat obtenu à l'aide du sel retiré du chloro-platinate cristallisé six fois, et le n° X celui du sel cristallisé douze fois. L'identité presque absolue des deux résultats prouve de la manière la plus évidente que le sel marin employé ne renfermait aucun chlorure capable de produire un chloro-platinate moins soluble que celui de sodium. Cette identité prouve de plus que le sel double ne contenait aucun chlorure présentant un rapport proportionnel plus élevé que celui du chlorure de sodium lui-même.

Indistinctement, tous les échantillons du chlorure de sodium mis en expérience étaient incolores : ils se dissolvaient dans l'eau en produisant un liquide neutre d'une limpidité absolue. Il m'est arrivé de conserver pendant

un mois, dans un vase de verre fermé, une solution de ce composé, sans y apercevoir de trace de dépôt, quelque faible qu'il pût être; aussi suis-je intimement convaincu qu'il est impossible, à l'aide des moyens dont nous disposons aujourd'hui, de préparer ce chlorure dans un plus grand état de pureté.

Comme le sel marin le plus pur est légèrement hygrométrique, lorsque je l'ai pesé, je l'ai toujours chauffé près du rouge, dans un creuset de platine fermé, et je l'ai introduit immédiatement dans un tube fermé par un bout et muni d'un bouchon de verre rodé percé d'un petit trou. Pendant le refroidissement, ce tube était placé sous une cloche avec de l'acide sulfurique.

Rapport proportionnel entre l'argent et le chlorure de sodium.

Nos D'ORDRE.	Poids du chlorure de sodium dans l'air.	Poids du chlorure de sodium dans le vide.	Poids de l'argent dans l'air.	Poids de l'argent dans le vide.	Poids de l'excédant d'argent après la double décomposition.	Poids du chlorure de sodium correspondant à l'excédant d'argent.	100,000 D'ARGENT équivalent à :
I.	gr. 4,87865	gr. 4,88128	gr. 9,01103	gr. 9,01159	gr. 0,0071	gr. 0,00384	54,2093
II.	5,32495	5,32781	9,83535	9,83595	0,0076	0,00412	54,2088
III.	4,40145	4,40382	8,12960	8,13012	0,0062	0,00336	54,2070
IV.	4,07495	4,07715	7,5266	7,52704	0,0056	0,00350	54,2070
V.	10,5751	10,5808	19,5326	19,5338	0,0146	0,00791	64,2070
VI.	6,7913	6,79496	12,5438	12,5446	0,0091	0,00493	54,2060
VII.	10,5192	10,5249	19,4293	19,4305	0,0145	0,00790	54,2076
VIII.	13,8862	13,8937	25,6483	25,6499	0,0194	0,01074	54,2081
IX.	18,1874	18,1972	33,59275	33,59483	0,0257	0,01393	54,2083
X.	6,3462	6,3496	11,7216	11,72263	0,0091	0,00493	54,2089
					MOYENNE.		54,2078

(Values of the last column: de chlorure de sodium.)

DÉTERMINATION DU RAPPORT PROPORTIONNEL ENTRE L'ARGENT ET LE CHLORURE D'AMMONIUM.

En jetant les yeux sur les déterminations du rapport proportionnel de l'argent et du chlorure d'ammonium, faites par M. de Marignac, on s'aperçoit qu'elles s'éloignent considérablement les unes des autres : entre le *minimum* et le *maximum*, il y a *un sept cent quatre-vingt sixième*, ce qui est une différence cinq fois plus grande que l'erreur que comporte la méthode suivie par l'habile chimiste. Lorsque j'ai commencé mes recherches, un fait analogue s'est produit : après de longs tâtonnements, j'ai fini par en découvrir la cause. Cette cause réside dans la faculté que possède le sel ammoniac de prendre un excès d'acide. Ce sel, qui naturellement présente une réaction acide très-prononcée, lors même qu'il a pris naissance au sein d'un milieu très-ammoniacal, retient un excès d'acide lorsqu'il se condense après avoir été très-fortement chauffé à l'état de vapeur.

La chaleur, en effet, décompose le sel ammoniac; il se produit de l'azote et de l'hydrogène, et une partie de l'acide chlorhydrique, qui devient libre, se condense avec la vapeur du sel d'ammonium. Cette double propriété qu'offre le sel ammoniac, comme d'ailleurs beaucoup de sels ammoniacaux, de rougir le tournesol et de prendre, en outre, un petit excès d'acide, constitue une difficulté de plus pour la détermination du rapport proportionnel de ce corps. Dans le but de la vaincre, j'ai essayé de déterminer pour chaque échantillon de sel la quantité d'acide chlorhydrique qui s'y trouve en excès; mais j'ai surtout fait tous les efforts possibles pour préparer du sel ammoniac sans excès

d'acide, afin de me soustraire à la correction, qui est incertaine.

Cette incertitude provient de deux causes : la réaction acide naturelle du sel ammoniac, supposé neutre de composition, représente évidemment une certaine quantité de base; mais cette quantité est inconnue, et il n'y a aucun moyen de la trouver *à priori :* ce n'est même que par comparaison qu'on peut acquérir la certitude que le degré d'acidité n'est pas identique. Le moyen que l'on peut employer pour apprécier l'excès d'acide n'est pas susceptible de la précision qu'il devrait avoir pour donner des nombres absolument exacts; on s'en convaincra en examinant mes résultats avec attention.

Le moyen que j'ai mis en usage, pour connaître ce degré d'acidité, consiste à chercher combien il faut ajouter d'eau de chaux titrée pour amener un poids donné du sel à la neutralité mesurée au tournesol ou au curcuma.

L'eau de chaux titrée employée renfermait, par centimètre cube, une quantité de base représentée par $0^{gr},0003201$ d'acide chlorhydrique. Elle était donc excessivement faible, afin d'exiger un volume considérable de liquide, et de me permettre ainsi d'apprécier des quantités minimes.

Dans les échantillons de chlorure d'ammonium que j'ai préparés pour mes expériences, le degré d'acidité a varié d'*un deux centième* à *un douze millième* du poids du chlorure, en supposant, bien entendu, que l'acidité soit due à la perte d'ammoniaque. Mais, comme je l'ai déjà fait observer, le chlorure d'ammonium, formé au sein d'un milieu fortement ammoniacal, rougit déjà le tournesol. Cette supposition est donc inexacte, et le chiffre obtenu renferme nécessairement une erreur dont le taux peut être supérieur même au *minimum* de la quantité constatée.

Comme je crois être parvenu à préparer à volonté du sel ammoniac doué d'une acidité qui n'est guère supérieure à celle qui appartient au composé défini, la difficulté que j'ai essayé de vaincre n'a plus la moindre importance. Je n'en parle même que pour expliquer le désaccord qu'offrent entre eux les résultats obtenus par M. de Marignac, et la différence que l'on remarque entre les quatre premières déterminations et les dix suivantes.

Tous les chimistes ont remarqué la difficulté qu'il y a de se procurer du sel ammoniac se volatilisant sans résidu aucun. Tantôt il reste une matière charbonneuse, tantôt on obtient un mélange de silice, de chlorure alcalin et d'oxydo-chlorure de fer. En effet, le sel ammoniac du commerce et l'ammoniaque qu'on en retire renferment des ammoniaques composées qui fournissent ce charbon. Il contient également du chlorure de fer. Les chlorures alcalins et la silice que l'on trouve dans le résidu de la volatilisation du sel ammoniac proviennent des vases où l'opération a eu lieu.

Les dispositions que j'ai prises pour la préparation du chlorure destiné à mes déterminations ont eu pour but de me mettre à l'abri de ces impuretés. Il serait trop long d'exposer ici tous les détours par lesquels j'ai passé, pour me procurer du sel ammoniac dépouillé de toute substance étrangère; ce serait d'ailleurs sans intérêt. Je vais me borner à indiquer les méthodes employées pour préparer les produits que j'ai mis en expérience.

1° *Chlorure d'ammonium par le sel ammoniac du commerce.* — J'ai purifié le sel ammoniac du commerce dans un double but; d'abord pour m'en servir dans mes déterminations, et ensuite pour en retirer l'ammoniaque pure destinée à la préparation du chlorure d'ammonium, dont

j'ai eu besoin pour le traitement des chlorures de potassium et de sodium.

Pour détruire les ammoniaques composées existant dans le sel ammoniac du commerce, j'ai eu recours au moyen suivant : une dissolution bouillante et saturée de sel ammoniac, dépouillé de fer et d'autres métaux par le sulfure d'ammonium, est mêlée d'un vingtième de son volume d'acide azotique concentré. Le mélange est évaporé à l'abri de toute poussière organique. Le résidu étant séché est arrosé de nouveau d'une petite quantité d'acide azotique et évaporé une deuxième fois jusqu'à siccité. Les ammoniaques composées sont ainsi totalement détruites, avec une quantité assez notable de sel ammoniac lui-même.

C'est de ce sel, ainsi purifié, que j'ai retiré l'ammoniaque pure employée pour la préparation du chlorure d'ammonium destiné au traitement des chlorures alcalins, en la combinant directement à l'acide chlorhydrique pur.

Pour transformer le sel purifié en chlorure d'ammonium pur, je l'ai sublimé à trois reprises différentes à la plus basse température possible.

Le sel renfermé dans le col du ballon, lors de la première sublimation, renfermait toujours des traces de *bisulfite d'ammoniaque*. C'est pourquoi j'ai eu soin de mettre à part tout le chlorure fixé à chaque sublimation dans le col du ballon. Tant que le sel ammoniac sublimé reste très-chaud, il est transparent comme du verre, et d'une élasticité extraordinaire; par le refroidissement, il devient plus ou moins opaque et perd ainsi singulièrement de son élasticité.

Les déterminations, n^os I et II, III et IV ont été faites à l'aide du sel ammoniac obtenu ainsi; il était tout à fait incolore et se volatilisait sans le moindre résidu. Comme on peut s'en convaincre par la comparaison des résultats,

ils ont présenté des degrés d'acidité très-différents. Les échantillons soumis à l'expérience avaient été pris dans des parties assez éloignées les unes des autres.

Une partie du sel ammoniac a été sublimée une quatrième fois, mais dans une atmosphère d'ammoniaque sèche. Le résultat inscrit au n° V se rapporte à ce chlorure.

Une autre partie du même sel a été dissoute à trois reprises différentes dans de l'eau ammoniacale, et le sel desséché a été chauffé jusqu'à l'agglutination. Le résultat qu'il a fourni à l'analyse est inscrit au n° VIII.

II° *Chlorure d'ammonium par l'action de l'ammoniaque pure et de l'acide carbonique sur le chlorure de calcium pur.*

J'ai eu recours à ce mode de production pour obtenir, en même temps, une certaine quantité de carbonate de chaux pur.

Du beau marbre blanc a été dissous dans de l'acide chlorhydrique pur; le chlorure de calcium obtenu a été mis en ébullition avec un peu de lait de chaux préparé à l'aide de la chaux provenant de la calcination du marbre dans un vase de platine. La solution de chlorure de calcium basique a été filtrée et évaporée à siccité; le résidu a été fondu dans un vase de platine.

Ce chlorure était complétement incolore; repris par de l'eau froide, la solution alcaline et trouble étant devenue limpide par le repos a été versée dans de l'eau pure, dans laquelle j'avais dissous de l'ammoniaque pure, extraite du sel ammoniac traité deux fois par l'acide azotique. Le mélange a été soumis à un courant d'acide carbonique jusqu'à la précipitation complète du calcium. La solution incolore, légèrement ammoniacale, a été évaporée jusqu'à pellicule. Le sel cristallisé, séparé de son eau mère, a été desséché puis sublimé deux fois; il était absolument inco-

lore dès la première sublimation. Il n'a laissé absolument aucun résidu à la deuxième sublimation.

Le n° VI se rapporte au résultat fourni par ce sel.

Une partie du sel précédent a été dissoute dans l'eau ammoniacale, et la solution évaporée dans le vide au-dessus de la potasse fondue. Le chlorure obtenu a été sublimé deux fois dans le platine à la plus basse température possible. Le n° VII donne le résultat de l'expérience.

Une autre portion du même sel fut dissoute dans l'eau ammoniacale; après la cristallisation du chlorure, l'eau mère alcaline fut décantée, et le sel, présentant déjà une réaction acide très-prononcée, fut exposé sous une cloche avec de la potasse caustique. Après sa dessiccation complète, il fut soumis, dans le tube même où il devait être pesé, à un courant d'ammoniaque pure et sèche, pendant toute une journée. Le lendemain, le courant d'ammoniaque fut remplacé par de l'air dépouillé de tout corps étranger, et le courant fut maintenu plusieurs heures après que l'air avait cessé d'entraîner de l'ammoniaque. Le résultat de cette expérience, faite avec un soin extrême, se trouve indiqué au n° IX.

III° *Chlorure d'ammonium préparé en combinant directement l'ammoniaque pure à l'acide chlorhydrique pur.* — L'ammoniaque déplacée par un alcali du chlorure purifié à l'aide de l'acide azotique, et lavée soigneusement à l'eau, fut dissoute dans l'eau contenue dans un vase de platine. Le liquide, dont *l'odeur ammoniacale diffère complétement* de l'ammoniaque extraite du sel ammoniac du commerce, fut ensuite neutralisé à peu près par de l'acide chlorhydrique pur. Quel que soit l'excès d'ammoniaque existant dans le liquide, le sel qui se dépose par l'action de l'acide chlorhydrique présente toujours une réaction acide

prononcée. Ce sel fut séché dans un courant d'ammoniaque sèche; et l'ammoniaque éliminée ensuite par un courant d'air. Il a fallu quatre-vingt-seize heures pour entraîner la dernière trace d'alcali condensé.

Le résultat inscrit au n° X se rapporte à ce sel.

Ce même chlorure d'ammonium, volatilisé dans un vase en platine dans une atmosphère d'ammoniaque, et puis *pesé dans le vide*, a donné le résultat inscrit au n° XII.

Voulant m'assurer de l'influence de l'atmosphère d'ammoniaque pendant la volatilisation du sel, j'ai sublimé une seconde fois le chlorure d'ammonium précédent dans le platine. La pesée du sel ayant également eu lieu dans le vide, j'ai obtenu le résultat indiqué au n° XIII.

Enfin j'ai voulu faire du sel ammoniac à l'aide de l'ammoniaque produite par la réduction de l'acide azotique. A cet effet, j'ai réduit l'acide azotique par un mélange de zinc, d'acide sulfurique et d'eau. La solution des sulfates de zinc et d'ammoniaque ainsi obtenue est versée, après concentration, sur de l'hydrate de chaux contenu dans une grande cornue. Le mélange est chauffé pour éliminer l'ammoniaque devenue libre; le gaz, lavé d'abord à l'eau, est dissous dans l'eau pure. La solution ammoniacale présente, au point de vue de l'odeur, la même différence avec l'ammoniaque extraite du sel ammoniac du commerce, que celle indiquée tout à l'heure pour l'alcali retiré du sel purifié. Il est incontestable que le gaz possède une odeur plus pure et infiniment moins désagréable.

Cette solution ammoniacale est à peu près saturée par de l'acide chlorhydrique pur et abandonnée à la cristallition, sous une cloche, avec de la potasse caustique solide. L'eau mère alcaline est enlevée, et le sel est desséché sous une cloche avec de la potasse solide, et puis dans un cou-

rant d'ammoniaque sèche, remplacé enfin par un courant d'air sec et froid.

Le chlorure d'ammonium produit est d'une blancheur éblouissante; pesé dans l'air, il a donné le résultat inscrit au n° XI.

J'ai évaporé jusqu'à siccité les eaux mères, assez abondantes, d'où le sel s'était déposé, et le chlorure obtenu a été mêlé avec un grand excès de potasse fondue et pulvérisée. Le gaz ammoniaque, desséché par son passage au travers de deux longs tubes en U remplis de potasse fondue et pulvérisée, a été combiné directement à l'acide chlorhydrique sec et pur, dans une chaudière en platine de 5 litres de capacité, en prenant la précaution de maintenir toujours l'ammoniaque en excès. Le sel ammoniac produit, qui était d'une blancheur extrême, a été chauffé dans une atmosphère d'ammoniaque sèche jusqu'au point de s'agglutiner. Introduit ensuite dans un tube en verre, il a été soumis à un courant d'air froid et sec jusqu'à ce qu'il eût perdu toute l'ammoniaque condensée. Pesé ensuite dans le vide, il a fourni le résultat inscrit au n° XIV.

Pour rendre le tableau suivant intelligible, il faut que je dise qu'il présente d'abord le rapport proportionnel entre l'argent et le sel ammoniac, tel qu'il résulte de l'expérience, sans tenir compte de l'excès d'acide que ce composé renferme ou peut renfermer; ensuite, dans l'hypothèse que l'excès d'acide est saturé d'ammoniaque et que le poids du sel est augmenté proportionnellement.

De la comparaison des deux résultats, on acquiert la conviction que le chlorure d'ammonium peut retenir un excès d'acide chlorhydrique, mais on constate en même temps mon impuissance à mesurer exactement le degré d'acidité.

Rapport proportionnel entre l'argent et le chlorure d'ammonium.

Nos D'ORDRE.	Poids du sel ammoniac dans l'air.	Poids du sel ammoniac réduit au vide.	Poids du sel ammoniac réduit au vide et supposé *neutre*.	Poids de l'argent dans l'air.	Poids de l'argent réduit au vide.	Poids de l'excédant d'argent après la double décomposition.	Poids du sel ammoniac correspondant à l'excédant d'argent.	100,000 D'ARGENT équivalent à chlorure d'ammonium. A. d'après le poids du sel brut.'	B. d'après le poids du sel supposé *neutre*.
	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.		
I.	3,3885	3,3911	3,39373	6,8504	6,85085	0,00930	0,004712	49,568	49,606
II.	3,73025	3,73312	3,73457	7,54061	7,54108	0,01290	0,00645	49,581	49,605
III.	3,00675	3,00906	3,01141	6,0791	6,07872	0,0090	0,004464	49,572	49,610
IV.	4,99675	5,00060	5,00398	10,10115	10,10093	0,01505	0,00742	49,577	49,611
V.	6,2398	6,2446	6,24652	12,6090	12,6098	0,01875	0,00930	49,595	49,610
VI.	8,0765	8,0827	8,0852	16,3206	16,3216	0,0224	0,01110	49,588	49,604
VII.	3,99975	4,00283	4,00435	8,08304	8,08354	0,0119	0,00595	49,591	49,608
VIII.	1,92130	1,92278	1,92333	3,88237	3,88261	0,0055	0,00273	49,593	49,606
IX.	11,0004	11,0088	11,0103	22,22200	22,22336	0,0300	0,01490	49,600	49,608
X.	10,92155	10,92896	10,93151	22,06600	22,06734	0,0280	0,013888	49,599	49,602
XI.	12,25095	12,26038	12,26064	24,74838	24,74991	0,0305	0,01512	49,598	49,599
XII.	22,8606	22,8769	22,88778	46,1777	46,1814	0,0567	0,02812	49,597	49,600
XIII.	23,9534	23,9714	23,9734	48,3878	48,3908	0,0535	0,0262	49,591	49,599
XIV.	24,9272	24,9257	24,9278	50,3141	50,3173	0,0551	0,0273	49,592	49,601
MOYENNE des neuf dernières expériences. . . .								49,5914	

En jetant les yeux sur ce tableau, on voit que les résultats restent à peu près constants à partir du nº V. Lorsque j'ai exécuté les quatre premières déterminations, j'ignorais la propriété que possède le chlorure d'ammonium de retenir un excès d'acide dans des circonstances données. Dans les dix opérations suivantes, je suis parvenu à éviter l'excès d'acide. L'expérience ultérieure pourra seule montrer si les composés que j'ai employés aux déterminations ne renfermaient pas à leur tour un excès d'ammoniaque. Tout ce que je puis affirmer c'est que j'ai fait tous mes efforts pour éviter cette cause d'erreur.

En comparant les résultats fournis par les chlorures d'ammonium cristallisés au sein d'un liquide, on remarque une légère différence suivant que la pesée a été faite dans l'air ou dans le vide. La pesée dans l'air est affectée d'une erreur en *plus* provenant de la condensation de ce fluide par le sel. Cette cause d'erreur sera très-facile à rectifier par l'expérience ultérieure; je l'ai aperçue trop tard pour pouvoir en tenir compte.

Si l'on veut tirer une moyenne de mes expériences, il me semble que, dans ce cas, ce sont les dix dernières seules qui doivent être prises en considération. Cette moyenne est 49,5944.

D'où il résulte que le rapport proportionnel entre l'argent et le chlorure d'ammonium est comme 100,000 est à 49,5944.

DÉTERMINATION DU RAPPORT PROPORTIONNEL ENTRE L'AZOTATE D'ARGENT ET LE CHLORURE DE POTASSIUM.

J'ai essayé de déterminer le rapport proportionnel entre l'azotate d'argent et le chlorure de potassium, dans le but

de soumettre mes synthèses de l'azotate d'argent à un contrôle rigoureux. On conçoit que si le sel produit dans ces synthèses retient un excès d'acide ou de l'eau, on doit pouvoir le constater de cette manière. Cette recherche peut d'ailleurs servir à vérifier le principe de Prout.

J'ai fait à ce sujet trois séries d'expériences :

La première a été exécutée avec de l'azotate d'argent préparé à l'aide de l'argent pur, et qui, après avoir été fondu, avait cristallisé un grand nombre de fois. La dernière cristallisation avait été troublée par un refroidissement rapide de la liqueur, afin d'obtenir le sel à l'état de lamelles fines. Le sel, après avoir séjourné à l'abri de la lumière, pendant plus de six mois, sous une cloche avec de l'acide sulfurique, a été fondu, et maintenu dans cet état dans un courant d'air privé de matières organiques, jusqu'à ce que son poids fût devenu constant.

La deuxième série a été faite avec l'azotate d'argent inscrit sous le n° VI du tableau des synthèses de ce sel.

Pour la troisième série, j'ai employé un nouvel azotate d'argent provenant de la dissolution dans l'acide azotique de l'argent obtenu par l'électrolyse du cyanure d'argent et de potassium. Le sel avait été fondu et desséché comme je l'ai pratiqué pour les synthèses de l'azotate.

Le chlorure de potassium employé était une partie du même corps qui avait servi pour établir la comparaison avec l'argent.

L'azotate d'argent des trois échantillons était blanc, lamellaire, d'un aspect nacré; sa solution était neutre au tournesol. Avant d'être pesé, il a été concassé en petits fragments, puis chauffé dans un creuset de platine et introduit, aussi chaud que possible, dans le tube où il devait être pesé après le refroidissement. Le tube était

placé sous une cloche avec de l'acide sulfurique concentré. A chaque pesée de l'azotate, j'ai constaté l'incertitude qu'elle présente. Rien n'est plus facile que de répondre de la pesée de dix, vingt, trente grammes de chlorure de potassium à un dixième de milligramme près. Mais à cause de la propriété hygrométrique de l'azotate d'argent *fondu* et *concassé* en petits fragments, je ne suis pas certain de la pesée d'un même poids de ce sel à un et demi-milligramme près. C'est ce qui m'a déterminé à faire une troisième série d'expériences, en pesant cette fois dans le vide l'azotate concassé, chauffé préalablement et refroidi ensuite dans le vide même.

Les poids de l'azotate et du chlorure ont été pris dans le rapport déduit de l'hypothèse de Prout, en admettant l'équivalent de l'azotate = 170 et celui du chlorure = 74,5.

L'azotate introduit d'abord dans un flacon était dissous dans trente cinq fois son poids d'eau pure pour constater sa solubilité complète (1). La solution a été additionnée de quatre centimètres cubes d'acide azotique pur par gramme d'azotate, et a été décomposée par le chlorure alcalin. L'opération a ensuite été faite absolument de la même manière que pour le rapport proportionnel de l'argent et des chlorures alcalins.

---

(1) L'azotate d'argent peut renfermer des traces de chlorure et produire une solution limpide, si on y ajoute moins de dix fois son poids d'eau.

Rapport proportionnel entre l'azotate et le chlorure de potassium.

N^os D'ORDRE.	Poids du chlorure de potassium dans l'air.	Poids du chlorure de potassium réduit au vide.	Poids de l'azotate d'argent dans l'air.	Poids de l'azotate d'argent réduit au vide.	Poids de l'excédant de l'azotate d'argent.	Poids du chlorure de potassium correspondant.	100,000 d'azotate d'argent équivalent à chlorure de potassium.
			PREMIÈRE SÉRIE.				
	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	
I.	4,7218	4,72463	10,77850	10,78190	0,01325	0,00581	43,878
II.	5,1431	5,74618	11,74020	11,74295	0,01400	0,00615	43,875
III.	10,082	10,0862	23,0100	23,0155	0,02709	0,01190	43,875
IV.	15,3118	15,3210	34,9532	34,9614	0,04142	0,01817	43,874
					Moyenne.		43,8755
			DEUXIÈME SÉRIE.				
V.	4,5159	4,5186	10,3086	1,3110	0,00960	0,00425	43,864
VI.	8,9457	8,9483	20,4140	20,4190	0,02126	0,009396	43,869
VII.	15,6931	15,7014	31,2574	31,2650	0,03685	0,01600	43,876
					Moyenne.		43,870
			TROISIÈME SÉRIE (1).				
VIII.	7,9796	7,9844	18,2210	18,2195	0,0162	0,0112	43,884
IX.	11,4234	11,4302	26,0855	26,0853	0,0223	0,0154	43,878
X.	12,5890	11,59655	28,7440	28,7438	0,0256	0,0177	43,885
					Moyenne.		43,885
					Moyenne.		43,8758

(1) Dans la troisième série, toutes les pesées de l'azotate de l'argent ont été faites dans le vide.

DÉTERMINATION DU RAPPORT PROPORTIONNEL DE L'AZOTATE D'ARGENT ET DU CHLORURE D'AMMONIUM.

J'ai tenté de chercher le rapport proportionnel entre ces deux corps, pour contrôler simultanément mes synthèses de l'azotate d'argent et le rapport que j'ai trouvé entre ce métal et le chlorure d'ammonium.

J'ai pris pour ces déterminations une partie de l'azotate d'argent qui a servi pour les deux premières séries d'expériences avec le chlorure de potassium.

J'ai employé le sel ammoniac du n° XI pour le n° I; le n° XII pour le n° II; et le n° XIII pour le n° III et le n° IV.

Rapport proportionnel entre l'azotate d'argent et le chlorure d'ammonium.

Nos D'ORDRE.	Poids du chlorure d'ammonium dans l'air.	Poids du chlorure d'ammonium réduit au vide.	Poids de l'azotate d'argent dans l'air.	Poids de l'azotate d'argent réduit au vide.	Poids de l'excédant de l'azotate d'argent.	Poids du chlorure d'ammonium correspondant.	100,000 d'azotate d'argent équivalent à chlorure d'ammonium
	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.
I.	4,60790	4,61144	14,64974	14,65317	0,00898	0,00283	31,489
II.	6,9754	6,98077	22,1767	22,1819	0,01400	0,00440	31,490
III.	7,9061	7,91217	25,1372	25,1430	0,01496	0,00470	31,487
IV.	6,5788	6,5839	20,9171	20,9220	0,01230	0,00380	31,486
						MOYENNE . . .	31,488

SYNTHÈSE DE L'AZOTATE ET DU SULFATE DE PLOMB.

Avant d'exposer comment j'ai procédé à la synthèse de l'azotate et du sulfate de plomb, je dois d'abord faire connaître le moyen dont je me suis servi pour me procurer le plomb pur.

Du plomb.

La préparation du plomb pur présente peut-être plus de difficulté encore que celle de l'argent pur. Après d'assez longs tâtonnements, voici les moyens auxquels j'ai eu recours pour obtenir le métal employé dans mes expériences : de l'acétate de plomb du commerce a été dissous dans de l'eau chaude contenue dans une grande chaudière de plomb, et maintenu à 40° ou 50° en contact avec des feuilles très-minces de plomb, jusqu'à ce que tout le cuivre et l'argent fussent précipités. La solution filtrée fut versée dans de l'eau presque bouillante, fortement acidulée par de l'acide sulfurique. Le sulfate de plomb a été lavé par décantation, jusqu'à ce que les eaux de lavage ne continssent plus de trace d'acide sulfurique. Ce sel fut transformé ensuite en carbonate, à l'aide d'un mélange de sesquicarbonate d'ammoniaque et d'ammoniaque dissoute. Il suffit pour cela de le délayer dans de l'eau avec le sel alcalin. Il se fait une effervescence qui dure tant qu'il existe du sulfate de plomb non décomposé. Arrivé à ce terme, je décante la solution de sulfate d'ammoniaque formé et le carbonate d'ammoniaque en excès. Je lave à l'eau pure aussi longtemps que les eaux de lavage renferment du sulfate dissous.

Le carbonate de plomb ainsi obtenu se dissout intégralement dans l'acide azotique dilué. Il est complétement

dépouillé de métaux étrangers, sauf de traces de fer qui étaient fixées sur le sulfate de plomb, malgré l'excès d'acide sulfurique employé. Pour séparer le fer, j'ai transformé une partie de ce carbonate de plomb en oxyde, en le chauffant avec précaution dans un vase de platine, et j'ai dissous l'autre partie dans l'acide azotique dilué, en prenant la précaution de laisser une petite quantité de carbonate indissoute. J'ai porté la solution d'azotate à l'ébullition, et j'y ai ajouté peu à peu de l'oxyde de plomb. Cet oxyde, en s'y dissolvant, précipite les traces de fer; je filtre le liquide bouillant et je verse la solution dans du sesquicarbonate d'ammoniaque en excès. Dans le carbonate de plomb ainsi obtenu, il m'a été impossible de découvrir la moindre trace d'un métal étranger. C'est ce carbonate de plomb que j'ai converti en plomb métallique. A cet effet, après l'avoir desséché, je l'ai projeté petit à petit dans du cyanure de potassium pur et fondu. Comme cette réduction doit se faire dans un creuset de porcelaine blanche non vernie, qui est très-sujet à se briser, j'ai eu recours au moyen que j'ai indiqué pour la révivification de l'argent du chlorure et la fusion du métal pur; c'est-à-dire que j'ai fixé le creuset de porcelaine dans un autre plus grand, en interposant entre les deux de la terre de pipe calcinée et réduite en poudre, et en agglutinant le tout avec cinq pour cent de borax fondu et pulvérisé.

Le plomb obtenu par une première opération est chauffé une seconde fois avec du cyanure de potassium pur, jusqu'à ce qu'il apparaisse, au fond du cyanure, avec une surface convexe et brillante comme du mercure pur. Après un refroidissement convenable, je le coule dans une lingotière d'acier fondu et poli.

Pour peu que le plomb renferme de l'oxyde ou du sul-

fure de ce métal, il ne présente pas de surface convexe lorsqu'on le fond.

Le plomb pur est beaucoup plus blanc et plus mou que le métal ordinaire. Exposé à l'air, il m'a paru s'altérer très-rapidement.

Au lieu de réduire le carbonate de plomb par le cyanure de potassium, j'ai employé à cet usage le flux noir obtenu en carbonisant le sel de Seignette purifié. Pour priver entièrement ce sel de métaux étrangers, je faisais passer d'abord au travers de sa dissolution bouillante un courant d'acide sulfhydrique; ensuite j'y versais quelques gouttes de solution de sulfure de sodium. La solution colorée, abandonnée pendant une quinzaine de jours à elle-même dans un vase bouché à l'émeri, se décolore complétement, en déposant des sulfures métalliques. La solution décantée est agitée avec du tartrate de plomb, aussi longtemps qu'elle contient la moindre trace de sulfure de sodium. Avant de calciner le sel de Seignette, je me suis toujours assuré qu'il ne renfermait ni soufre, ni sulfate, ni métaux étrangers.

Le carbonate de plomb mêlé au flux noir pulvérisé est réduit par l'action de la chaleur. La température nécessaire pour la fusion de l'alcali étant assez élevée, il y a presque toujours une certaine quantité de métaux alcalins réduits qui s'allient au plomb. Pour éliminer ces métaux, j'ai chauffé pendant quelque temps le plomb au contact de l'air, en agitant continuellement le bain métallique avec une tige de terre de pipe. Lorsque j'avais oxydé ainsi une certaine quantité de plomb, je versais sur la masse du cyanure de potassium fondu, et je chauffais le tout jusqu'à la volatilisation d'une grande partie du cyanure. Le plomb amené ensuite près de son point de solidification était coulé dans une lingotière en acier poli.

J'ai aussi obtenu du plomb par la réduction du chlorure. A cet effet, j'ai traité par un excès d'acide chlorhydrique dilué le carbonate de plomb préparé par l'action du sesquicarbonate d'ammoniaque sur le sulfate de plomb. Les traces minimes de fer contenues dans le carbonate restent en dissolution dans l'excès d'acide chlorhydrique. Je me suis servi de deux moyens différents pour réduire le chlorure. L'un des moyens consiste à le mêler avec deux tiers de son poids de carbonate de soude pur, et à projeter le mélange bien intime dans du cyanure de potassium fondu. Le plomb métallique produit est versé dans un autre creuset avec une nouvelle quantité de cyanure pur en fusion. Il y est maintenu à une température élevée, en agitant continuellement les matières jusqu'à ce que la surface, de plane et de terne qu'elle est d'abord, devienne fortement convexe et brillante. Refroidi convenablement, il est versé dans une lingotière et conservé à l'abri de l'air humide.

L'autre moyen de réduction du chlorure consiste à chauffer un mélange très-intime de chlorure, de carbonate de soude et de flux noir. Le plomb obtenu, fondu et agité pendant quelque temps en contact de l'air, a été chauffé ensuite avec du cyanure pour lui enlever les dernières traces d'oxyde.

SYNTHÈSE DE L'AZOTATE DE PLOMB.

J'ai procédé à la synthèse de l'azotate de plomb absolument de la même manière que je l'ai indiqué pour l'azotate d'argent, en prenant toutes les précautions nécessaires pour arrêter les dernières traces de plomb entraînées avec le gaz, lors de la dissolution du métal, et quelquefois avec

les vapeurs, lors de l'évaporation de la solution de plomb dans l'acide azotique.

En général, pour opérer la dissolution du métal, j'ai employé l'acide le plus concentré capable de l'attaquer. Le plomb décompose avec une grande lenteur l'acide azotique concentré, mais en revanche celui-ci ne dissout que des traces d'azotate. Ce sel, à mesure qu'il se forme, se précipite à l'état d'une poussière cristalline. La précipitation de l'azotate de plomb, lors de sa formation, est une nécessité de la réussite de la synthèse. En effet, ce sel ne supportant pas une température élevée sans se décomposer, doit être desséché à une température relativement basse. On acquerrait difficilement une probabilité sur la dessiccation complète de ce sel, s'il se déposait en cristaux tant soit peu volumineux, comme c'est le cas lors de l'évaporation d'une solution d'azotate. L'attaque de 150 à 200 grammes de plomb par une quantité convenable d'acide plus ou moins concentré, et sous l'influence d'une chaleur continue de 70° à 80°, exige de trente-six à quarante-huit heures. J'ai reconnu, de plus, qu'une fois l'action commencée, on est obligé d'entretenir la chaleur nuit et jour, jusqu'à la dessiccation complète du sel produit. Si on néglige cette précaution, on peut considérer l'opération comme perdue; car, dans ce cas, lorsqu'on dessèche la masse saline, elle perd lentement de son poids, et d'une manière continue, pendant six semaines, comme je l'ai reconnu. Pour toutes les synthèses qui se trouvent inscrites au tableau, j'ai eu soin de continuer de chauffer nuit et jour, une fois l'action commencée, jusqu'à ce qu'il ne se dégageât plus de trace d'acide sous l'influence d'une température de 125° à 130°. En maintenant un ballon continuellement à une température notablement au-des-

sous du point d'ébullition du liquide qu'il renferme, il faut de quatre à six jours pour amener à siccité le produit de l'attaque de 150 à 250 grammes de plomb. Arrivés à la siccité apparente, 160 à 200 grammes exigent une température continue de 140° à 155°, entretenue pendant huit à douze jours dans un courant d'air sec et pur, pour être amenés à un poids constant. Dans cet état de dessiccation, on peut élever la température à près de 200°, dans un courant d'air, sans éprouver une nouvelle perte; mais bien peu au delà, il se dégage des vapeurs acides d'une manière continue.

J'ai voulu savoir jusqu'à quel point on peut compter sur la dessiccation de l'azotate de plomb à l'état de poussière cristalline, et j'ai trouvé que 180gr,557 de ce sel, précipité par l'acide azotique d'une solution aqueuse, par conséquent à l'état de poussière cristalline, desséché à 125° d'abord et chauffé ensuite pendant trois jours à une température comprise entre 125° et 140°, avaient perdu $\frac{1}{2543}$ de leur poids. Ce même sel, porté pendant huit heures à 155°, a perdu encore $\frac{1}{100000}$me de son poids. Je l'ai maintenu pendant trente-six heures à 155° sans lui faire subir la moindre altération de poids. De 195° à 200° il a commencé de nouveau à dégager des vapeurs acides, pour ne plus cesser jusqu'à ce qu'il fût ramené en partie à l'état d'azotate basique. La limite entre le point où l'azotate de plomb perd sa dernière trace d'acide et d'eau, et celui où il se décompose, est donc très-étroite. D'après ce qui précède, cette limite ne dépasse pas 55°. La difficulté que l'on éprouve à dessécher le nitrate sans le décomposer explique pourquoi les résultats de l'analyse de ce sel par Berzelius, Anderson et L. Svanberg sont si peu concordants. J'en ai effectué moi-même un grand nombre, qui m'ont donné

également les chiffres les plus contradictoires; mais ce n'est pas le cas de m'en occuper ici.

J'ai fait deux séries de synthèses : dans la première série, tout l'azotate a été desséché dans un courant d'air. Ayant conçu quelques doutes sur la possibilité de dessécher complétement ce sel sans le décomposer, j'ai entrepris, un an et demi plus tard, une deuxième série d'expériences, mais en opérant cette fois-ci la dessiccation dans le vide. A cet effet, après avoir chauffé d'abord à 80° pendant onze jours et onze nuits, le produit de la dissolution du plomb dans l'acide azotique, pour l'amener à l'état de siccité, et après avoir maintenu ce sel de 140° à 155° pendant cent vingt heures, j'ai appliqué un ajutage de caoutchouc au ballon renfermant le sel, et j'y ai fait le vide. Tout en conservant la température vers 155°, le sel est resté depuis huit heures du matin jusqu'à onze heures du soir dans le vide. Pendant ce temps, j'ai laissé pénétrer cinq fois l'air, et je l'ai extrait cinq fois. J'ai remarqué que l'air du ballon, extrait par la pompe, rougissait le papier de tournesol contenu dans un tube que l'air devait traverser avant de se rendre dans les cylindres de la pompe.

Voici les détails d'une expérience; ils permettront d'apprécier la confiance que peuvent inspirer les synthèses de l'azotate de plomb desséché dans l'air.

Poids du ballon	493gr,862
Poids du plomb dans l'air	100gr,007
Poids du ballon avec l'azotate desséché à 155°, jusqu'à ce que le poids du sel fût constant	653gr,821.5
Poids du ballon après que le sel eût été chauffé à 155° dans le vide pendant trois heures	653gr,815
Poids du ballon le lendemain	653gr,616

Poids du ballon, le sel ayant été chauffé de nouveau à 155° dans le vide pendant trois heures	653gr,812
Poids du ballon, le sel ayant été chauffé une troisième fois pendant deux heures	653gr,810
Poids du ballon le lendemain	653gr,810,5

Ainsi, le plus grand écart entre le poids du sel desséché dans l'air et dans le vide est de 0m,0115, pour 159gr,970 d'azotate.

Je le répète, quels que soient les soins que j'aie pris pour opérer la dessiccation complète de l'azotate de plomb, quelque remarquable que soit la concordance entre les différentes synthèses, je conçois, cependant, qu'il puisse rester un doute légitime sur la possibilité de sécher absolument d'aussi fortes masses de sels, lorsqu'on ne peut pas les porter à une température élevée sans les décomposer. L'expérience ultérieure en décidera. Tout ce que j'oserai prédire, c'est que les chimistes qui se placeront dans les mêmes conditions que moi, trouveront absolument les mêmes résultats.

Reste à décider si ces conditions sont favorables pour une recherche du genre de celle-ci, et même si l'azotate de plomb n'est pas trop instable pour pouvoir servir à une détermination rigoureuse.

Le plomb employé aux synthèses a été préparé :

Pour les nos I et II, par le carbonate pur et le cyanure de potassium;

Pour les nos III et IV, par le flux noir et le carbonate de plomb;

Pour les nos V et VI, par le chlorure de plomb, le carbonate de soude et le cyanure de potassium;

Pour les nos VII et VIII, par le flux noir et le carbonate de plomb;

Pour les n°s IX et X, par le chlorure de plomb, le carbonate de soude et le flux noir.

Synthèses de l'azotate de plomb.

N^{os} d'ordre.	Poids du plomb dans l'air.	Poids du plomb réduit au vide.	Poids de l'azotate de plomb dans l'air.	Poids de l'azotate de plomb réduit au vide.	100,000 de plomb fournissent azotate de plomb:	
			Première série.			
	gr.	gr.	gr.	gr.		
I.	103,0075	103,000	164,748	164,773	159,973	Desséché dans l'air entre 140 à 160°.
II.	140,695	140,6887	225,033	225,0674	159,975	
III.	110,2722	110,2672	176,381	176,408	159,982	
IV.	141,999	141,9927	227,118	227,1527	159,975	
V.	148,623	148,616	237,6695	237,702	159,968	
VI.	124,3535	124,348	198,894	198,924	159,973	
				Moyenne . . .	159,974	
			Seconde série.			
VII.	100,007	100,000	159,948	159,970	159,970	Desséché dans le vide à 155°.
VIII.	200,014	200,000	319,885	319,928	159,964	
IX.	250,0175	250,000	399,843	399,8975	159,959	
X.	250,0175	250,000	399,860	399,914	159,965	
				Moyenne . . .	159,9645	

SYNTHÈSE DU SULFATE DE PLOMB.

Dans presque toutes les déterminations du plomb, les chimistes ramènent ce métal à l'état de sulfate pour le peser. Après avoir exécuté un si grand nombre d'analyses

délicates, je n'hésite pas à déclarer qu'il n'en existe aucune présentant autant de difficultés et autant d'incertitudes, lors même qu'on s'entoure des précautions les plus minutieuses, les plus fastidieuses. Berzelius a déja fait remarquer l'extrême difficulté qu'on éprouve à mener à bonne fin une synthèse du sulfate de plomb.

J'ai essayé d'abord ces déterminations dans le verre réfractaire; mais j'ai obtenu ainsi les résultats les plus contradictoires. Lorsqu'on essaye de chauffer le sulfate de plomb, le verre est déjà attaqué avant même que l'excédant de l'acide sulfurique soit entièrement chassé. Il est donc indispensable d'exécuter l'opération dans des vases de platine. Voici les dispositions auxquelles je me suis arrêté :

Afin de m'épargner le travail, plus considérable qu'on ne le suppose, de la préparation de la quantité de plomb nécessaire à une détermination de ce genre, j'ai combiné quelques-unes des synthèses de l'azotate de plomb avec celles du sulfate de ce métal. Ainsi l'azotate, obtenu dans la synthèse n° IV, a été transformé en sulfate : le n° I du tableau en présente le résultat. Les azotates produits dans les expériences n^os^ V, VII, VIII, IX et X ont été également convertis en sulfates, et les résultats sont successivement indiqués aux n°s II, III, IV, V et VI. J'ai procédé à cette transformation de la manière suivante : l'azotate de plomb provenant d'un poids connu de plomb était dissous dans la plus petite quantité possible d'eau chaude et pure, et la solution était versée dans la cucurbite d'une cornue de platine pesée, contenant une quantité d'acide sulfurique pur et dilué un peu plus que suffisante pour transformer tout le plomb en sulfate. Après un repos convenable, l'eau acide, devenue complétement limpide, a été enlevée

avec une pipette et introduite dans une très-grande capsule de platine qui avait été pesée en bloc avec la cornue de platine, et soumise immédiatement à l'évaporation au bain-marie, en garantissant, autant que possible, la surface des atteintes des matières suspendues dans l'air. Le ballon de verre, qui avait contenu l'azotate, a été lavé à plusieurs reprises par de l'eau pure. Toutes les eaux de lavage ont été ajoutées à la cucurbite renfermant déjà le sulfate de plomb.

Une petite quantité d'acide sulfurique a été versée ensuite dans le liquide de la cucurbite, pour s'assurer s'il n'y avait plus de plomb à l'état d'azotate. A mesure que le liquide dans la capsule s'évaporait, je le remplaçais par une nouvelle quantité puisée dans la cucurbite. Afin d'enlever, autant que possible, l'excès d'acide sulfurique et toute substance fixe soluble, j'ai lavé à deux reprises différentes le sulfate à l'eau pure. Toutes les eaux de lavage, parfaitement éclaircies par le repos, ont été ajoutées au liquide de la capsule et évaporées à leur tour. Alors j'ai exposé la cucurbite à la vapeur d'eau pour dessécher le sulfate de plomb. Lorsque, sous l'influence d'une température de 100°, elle ne dégageait plus de vapeur quelconque, je l'ai engagée assez profondément dans un bain de magnésie que j'ai porté graduellement au rouge sombre. Après la volatilisation de tant soit peu de vapeurs d'acide sulfurique, j'ai vu apparaître, dans toutes mes expériences, des vapeurs nitreuses. Comme ces vapeurs pouvaient provenir de la présence de quelques traces d'azotate de plomb entraîné par le sulfate, j'ai, dans chaque essai et après le refroidissement du vase, arrosé le sel avec de l'eau très-faiblement acidulée par de l'acide sulfurique pur. J'ai desséché de nouveau la masse au bain-marie et calciné une

seconde fois le sulfate en chauffant le vase dans le bain de magnésie. Jamais je n'ai vu apparaître des vapeurs rutilantes à cette seconde calcination.

Dans toutes mes expériences, le sulfate de plomb a été d'un blanc éblouissant. Sa dessiccation a été faite avec un tel soin, que la paroi de la cucurbite ne présentait aucune trace de projection.

Pour garantir le sulfate de plomb, pendant son refroidissement, contre l'humidité atmosphérique, j'ai suspendu dans l'intérieur de la cucurbite un vase renfermant du chlorure de calcium. Ce vase était attaché à une tige de verre passant par le col du chapiteau mobile. L'ouverture du col était d'ailleurs fermée par un bouchon.

J'arrive maintenant aux eaux de lavage du sulfate de plomb. La capsule de platine qui les renfermait a été maintenue sur le bain de vapeur tant que son contenu dégageait des vapeurs. Après que tout le liquide susceptible de se volatiliser à 100° se fut dissipé, j'ai couvert le vase de platine d'une capsule de porcelaine, trouée par le haut, et plus large que lui. Par l'ouverture pratiquée dans la capsule, j'ai fait passer un tube de verre jusqu'à près de la surface du résidu liquide contenu dans le vase de platine. J'ai dégagé alors de l'ammoniaque pure, pour transformer en sulfate et en azotate l'acide sulfurique et l'acide azotique que celui-ci contenait. Lorsque la masse s'était à peu près solidifiée, j'ai placé la capsule dans le bain de magnésie et je l'ai chauffée très-lentement jusqu'au rouge. Vers 300°, le sulfate d'ammoniaque se décomposant en produits volatils, la capsule ne retient absolument que le sulfate de plomb mêlé à des traces de matières étrangères existant dans le plomb ou dans l'acide sulfurique. Pour éliminer les sulfates solubles que pouvait contenir le sul-

fate de plomb dans la capsule, j'ai toujours lavé le sel à l'eau acidulée très-légèrement par l'acide sulfurique. Après le lavage et la dessiccation, j'ai calciné une deuxième fois la petite quantité de sulfate ainsi obtenue.

Dans les deux premières déterminations que j'ai faites, j'ai eu la maladresse de jeter les eaux de lavage, j'ignore si elles contenaient un produit fixe. Dans les quatre suivantes, je les ai évaporées dans un vase de platine pesé. Le résidu, que j'ai rougi, pesait :

Pour le n° III	$0^{gr},0140$	formés de sulfates alcalins avec traces de fer et de cuivre.
Pour le n° IV	$0^{gr},0193$	id.
Pour le n° V	$0^{gr},0190$	id.
Pour le n° VI	$0^{gr},0205$	id.

Ces sulfates alcalins provenaient évidemment du potassium et du sodium contenus dans le plomb employé. Je dois ajouter que le peu de sulfate de plomb provenant de l'évaporation des eaux de lavage n'était pas absolument blanc, même après avoir été calciné une seconde fois avec un mélange d'acide sulfurique et d'acide azotique : il était teint en gris.

Après cinq heures de refroidissement à l'abri de l'air humide, la cornue et la capsule de platine ont été pesées en bloc à la grande balance.

Avant de donner le résultat de ces expériences si laborieuses, je dois signaler une cause d'erreur qui m'a échappé. J'ai pesé le sulfate de plomb dans l'air, mais ce sel peut condenser une quantité d'air assez grande pour être sensible sur les masses énormes mises en expérience. Il y a moyen de constater le fait et de corriger plus tard le résultat, s'il y a réellement erreur de ce chef, et je n'en serais pas surpris.

Je me suis abstenu de corriger le poids du sulfate de plomb produit par 100,000 de plomb, d'après le poids des métaux étrangers enlevés à l'état de sulfate au résidu des eaux de lavage du sel de plomb, parce que je considère cette correction comme étant plus ou moins arbitraire, dans l'ignorance où je suis du rapport du potassium au sodium dans ces sulfates alcalins. D'ailleurs, la présence dans le plomb de ces traces excessivement faibles de métaux étrangers diminue le poids du sulfate de plomb; le résultat serait donc plus élevé si le métal employé avait été absolument pur, et cela m'écarterait encore davantage du chiffre calculé d'après la loi de Prout.

Synthèses du sulfate de plomb.

N°s D'ORDRE.	Poids du plomb dans l'air.	Poids du plomb réduit au vide.	Poids du sulfate de plomb dans l'air.	Poids du sulfate de plomb réduit au vide.	Poids de sulfate de plomb produit par 100,000 de plomb.
	gr.	gr.	gr.	gr.	
I.	141,999	141,9925	207,9295	207,9388	146,443
II.	148,623	148,016	217,6045	217,6141	146,427
III.	100,007	100,000	146,4125	146,419	146,419
IV.	200,014	200,000	292,850	292,864	146,432
V.	250,0175	250,000	366,0365	366,0525	146,421
VI.	250,0175	250,000	366,041	366,0575	146,423
				MOYENNE. . . .	146,4275

ANALYSE DU CHLORATE DE POTASSE.

La détermination de l'oxygène contenu dans le chlorate de potasse a été faite si souvent, qu'on peut se demander s'il y avait encore quelque utilité à la répéter. Ce qui m'a porté à reprendre cette analyse, c'est que les résultats si concordants de Berzelius, de M. Pelouze et de M. de Marignac, sont en désaccord avec ceux de M. Maumené et de M. Penny, dont j'ai pu apprécier l'exactitude. Pour exécuter cette détermination, je me suis servi de deux méthodes distinctes, qui devaient me donner des erreurs en sens inverse. En agissant ainsi, j'avais pour but de chercher l'extrême limite entre laquelle le véritable chiffre se trouve compris. L'une des méthodes consiste à décomposer le chlorate par la chaleur, de manière à peser le résidu de chlorure ; c'est le procédé pratiqué successivement par Berzelius, Pelouze, de Marignac et Maumené; l'autre consiste à décomposer le chlorate par l'acide chlorhydrique et à peser encore le résidu de chlorure : c'est le moyen employé par Penny, mais que j'ai changé dans son exécution.

Le chlorate mis en expérience a été préparé par le moyen que j'ai indiqué en parlant du chlorure de potassium obtenu à l'aide du chlorate. Je n'y reviendrai pas. Je dirai seulement que je suis certain qu'il ne renfermait ni fer, ni manganèse, ni cuivre, ni chlorures, ni sulfates alcalins. Je suis au contraire certain qu'il contenait des traces de silice, qu'il n'a pas été en mon pouvoir d'en séparer, sans le décomposer.

Je vais faire connaître les dispositions que j'ai prises pour exécuter l'opération par chacune des deux méthodes.

Détermination de l'oxygène du chlorate en décomposant ce sel par la chaleur.

J'ai fait cinq expériences par cette méthode : deux dans un ballon de verre dur de deux litres environ de capacité, muni d'un col de 55 à 60 centimètres de longueur et large de 2 centimètres; et trois dans une sphère de verre dur à deux cols opposés l'un à l'autre, analogue aux appareils que M. Dumas a employés pour la synthèse de l'eau.

Pour les expériences dans le ballon simple, j'ai courbé le col à angle droit aussi près que possible du réservoir. A l'ouverture de ce col, j'ai adapté, à l'aide d'un mastic résineux, une armature de métal sur laquelle se vissait un robinet : le système tenait parfaitement le vide. Je déterminais l'équilibre, en me servant comme contre-poids d'un ballon de capacité et de poids absolument identique à celui qui me servait pour l'expérience, et en mettant en même temps sur les deux plateaux de la balance un poids supérieur à celui que j'avais à déterminer. Je faisais ainsi des pesées successives par soustraction. Je plaçais ce même poids supplémentaire sur chaque plateau, pour ne pas devoir me fier au maintien de l'égalité des bras de la balance pendant les pesées successives. La correction des poids pour la réduction au vide ne s'opérait ainsi que sur les différences avec les poids primitifs, différences qui, dans ce cas, étaient les poids de la matière.

Lorsque l'équilibre du ballon parfaitement desséché et vide d'air était établi, et lorsque j'avais même, crainte d'accident, déterminé son poids absolu, j'y introduisais le chlorate de potasse pulvérisé que j'avais chauffé dans un courant d'air sec et pur jusqu'à près de son point de

fusion. Le col du ballon étant nettoyé pour détacher toute trace de chlorate adhérent, je plongeais celui-ci dans un bain d'huile chauffé vers 200°, et j'y opérais cinq ou six fois le vide, en y faisant rentrer à chaque fois de l'air pur et sec et qui n'avait point passé par la machine. Après avoir amené exactement la tension interne à ce qu'elle était à la première pesée, je déterminais de nouveau l'équilibre, en soustrayant à cet effet des poids du plateau auquel le ballon avec le chlorate était attaché. Le ballon étant de nouveau rempli d'air sec, je dévissais le robinet et je remplissais tout le col, depuis l'origine de la sphère jusqu'à dix centimètres de l'armature fixée à son col, d'amiante calciné avec de l'eau régale. J'avais transformé cet amiante en une espèce de feutre, en le délayant dans de l'eau et en recevant ensuite la pâte sur un tamis. Les gaz passent au travers de ce feutre absolument comme un liquide par un filtre de papier.

J'opérais encore le vide dans l'appareil en chauffant le col sur presque toute la longueur, pour entraîner avec l'air les moindres traces d'humidité qui auraient pu y pénétrer pendant l'introduction de l'amiante chauffé, et j'en déterminais une troisième fois le poids, après y avoir raréfié l'air *au même point que dans les deux pesées précédentes.*

L'appareil étant ainsi préparé, je plaçais le ballon dans un bain de magnésie, de manière que son col fût parfaitement horizontal. Au robinet qui le terminait, j'adaptais, à l'aide d'un tuyau de caoutchouc, un tube de verre dur de Bohême, de 60 centimètres de longueur sur un et demi-centimètre de largeur, effilé des deux bouts. Le tube contenait, à chacun de ses bouts, un tampon d'amiante feutré, les neuf dixièmes étaient remplis par de l'argent pur pulvérulent, précipité par le phosphore. Avant d'être

mis en communication avec la cornue, il était soigneusement séché et pesé. Ce tube était suivi de deux autres, courbés en U, remplis de ponce sulfurique, également pesés et, enfin, d'un troisième tube en U contenant de la ponce sulfurique et destiné à empêcher l'arrivée d'un gaz humide. L'appareil était terminé par un tube recourbé plongeant, d'un millimètre seulement, dans l'eau d'un flacon de Woulf, qui était lui-même muni d'un tube recourbé permettant de recueillir l'oxygène dégagé.

Comme tout le monde le sait, la décomposition du chlorate de potasse exige, pour s'accomplir lentement, des précautions excessives. La moindre inadvertance fait perdre l'expérience. Mais, en revanche, une fois bien connue et établie, elle s'exécute avec une régularité extrême. Pour opérer la décomposition lente et régulière du chlorate, il est indispensable que le ballon placé dans le bain ne repose sur la magnésie que par une surface de cinq à six centimètres carrés. Le restant de la panse doit en rester éloigné, au moins d'un à deux centimètres, aussi longtemps qu'on y voit du chlorate fondu. Lorsque le chlorate est entièrement passé à l'état de perchlorate et de chlorure, on peut, sans crainte d'accident, commencer à tasser la magnésie chauffée contre le ballon ; mais on acquiert bientôt la certitude que, eu égard au pouvoir rayonnant considérable de la magnésie, le contact de cette base chauffée n'est nullement nécessaire pour déterminer la décomposition du perchlorate.

Lorsque le dégagement de l'oxygène commence à se ralentir, je tasse la magnésie tout autour du ballon, et j'élève la température du bain jusqu'à près du rouge sombre ; arrivé à ce moment, je couvre d'une double toile métallique la partie supérieure du ballon, j'en entoure égale-

ment la partie courbée du col, et je rougis faiblement la toile à l'aide de charbons incandescents que je place par-dessus.

D'un autre côté, en disposant l'appareil, j'ai engagé le col du ballon, depuis la courbure jusqu'à une quinzaine de centimètres de l'armature, dans une gaîne de tôle remplie de magnésie. Lorsque l'opération est terminée, je chauffe également cette gaîne au rouge. De cette manière le chlorate et le perchlorate entraînés à la partie supérieure du ballon et retenus dans l'amiante contenu dans le col, se décomposent en laissant du chlorure.

En même temps que je chauffais le bain de magnésie pour déterminer la décomposition du chlorate, je portais près du rouge sombre le tube contenant de l'argent divisé et précipité par le phosphore. Ce tube était déposé dans une gaîne de tôle remplie de magnésie qui le recouvrait complétement. Il a été maintenu au rouge sombre tant qu'a duré le dégagement du gaz oxygène. Le but de ce tube était de retenir les traces de chlore, qui accompagne presque toujours l'oxygène dégagé par la calcination du chlorate de potasse.

Après avoir traversé l'appareil, l'oxygène s'est dégagé tout à fait transparent pendant toute la durée de l'opération. Cependant, malgré la précaution que j'ai prise de décomposer le chlorate avec une extrême lenteur, et de placer sur le trajet de l'oxygène un long tube contenant de l'argent divisé, je crois que des traces du chlore ont encore été entraînées sans se fixer sur ce métal. En tout cas, l'oxygène, à sa sortie du ballon, ne devait renfermer que des quantités excessivement minimes de chlore, puisque la majeure partie, retenue par l'argent, ne représentait qu'*un trois millième du poids de l'oxygène*.

Dans les expériences, la dessiccation du chlorate de potasse et des appareils a été si complétement effectuée, que jamais les tubes en U à ponce sulfurique n'ont augmenté au delà de 0^{gr},004.

Le ballon étant refroidi, j'ai fait de nouveau le vide et je l'ai pesé.

Ainsi la détermination de l'oxygène du chlorate exige par ce moyen quatre pesées successives :

La pesée 1° du ballon vide d'air;
— 2° du ballon avec le chlorate et vide d'air;
— 3° du ballon avec le chlorate et le col rempli d'amiante, destiné à retenir le chlorate et le perchlorate, et vide d'air;
— 4° du ballon avec le chlorure et vide d'air.

Dans le but de réduire ces *quatre* pesées à *trois*, j'ai remplacé le ballon à un col par un autre à *deux cols* opposés. A l'ouverture de chacun d'eux, j'adaptais des armatures métalliques à l'aide d'un mastic résineux peu fusible. L'une de ces armatures était munie d'un robinet; l'autre se fermait par une pièce pleine, vissée. Le col muni de l'armature portant un robinet, était rempli aux trois quarts d'amiante feutré. Le ballon étant desséché à une haute température, en y faisant passer un courant d'air, je le pesais. Par l'ouverture du col opposé, j'y introduisais ensuite le chlorate de potasse desséché et chaud. Après avoir établi, pendant quelques heures, un courant d'air sec au travers du ballon porté à la température de 200° environ, j'y faisais le vide, et je le pesais une seconde fois, lorsqu'il était complétement refroidi. Enfin j'adaptais le ballon au système précédemment décrit, et je procédais à la décomposition du chlorate, comme je l'ai dit plus haut, mais avec assez de lenteur pour faire durer l'opération de

huit heures du matin à neuf heures du soir. Le dégagement de l'oxygène terminé, je décomposais, par le moyen indiqué, tout le perchlorate et le chlorate déposés à la partie supérieure du ballon et retenus dans l'amiante placé dans le col.

Après le refroidissement, j'opérais le vide dans le ballon et je le pesais.

On se figure difficilement que des vases de verre puissent conserver leur poids intact, lorsqu'on les chauffe pendant si longtemps. La concordance si parfaite de mes résultats avec ceux de Berzelius, de M. Pelouze et de M. de Marignac, doit rassurer à cet égard. Cependant, pour montrer jusqu'à quel point on peut répondre de la conservation du poids des vases de volume considérable chauffés dans de la magnésie, je vais donner le résultat d'expériences que j'ai faites avec les ballons mêmes qui ont servi à l'expérience n° I et aux expériences n°s III, IV et V.

N° I.

1° Poids du ballon de 1lit,729 vide d'air à 0m,003	823gr,917
2° Poids du ballon, après avoir été chauffé, pendant six heures, dans un bain de magnésie, au point de rendre le fond laiteux, *a*. Après trois heures de refroidissement . .	823gr,913
b. Après huit heures	823gr,917
c. Le lendemain.	823gr,917.5

N°s III, IV et V.

1° Poids du ballon vide à 0m,0032	1736gr,409
2° Poids du ballon chauffé au rouge dans la magnésie, après huit heures de refroidissement.	1736gr,410
3° Poids du ballon chauffé dans la magnésie depuis huit heures du matin jusqu'à quatre heures de l'après-midi. Le fond est devenu complétement *laiteux*, vide à 0m,003, après cinq heures de refroidissement	1736gr,408
4° Poids du ballon le lendemain	1736gr,409

J'ai employé pour l'analyse du chlorate de potasse trois échantillons de sel de *sources* différentes, mais purifiés par le même procédé. Un échantillon a servi pour l'expérience n° I, un autre pour les n°s II et III et un troisième pour les n°s IV et V.

Détermination de l'oxygène du chlorate de potasse à l'aide de l'action de l'acide chlorhydrique.

Pour effectuer l'opération et la pesée du vase renfermant les matières, j'ai pris un ballon de verre dur d'un litre et demi de capacité. Sur son col, j'ai fait user à l'émeri un bouchon de verre dur, percé de deux trous dans lesquels peuvent s'engager à frottement deux tubes de verre dur. Extérieurement, le col du ballon, de verre très-épais, est dépoli sur une longueur de six centimètres; sur cette partie dépolie j'adapte une coiffe de caoutchouc naturel munie d'un robinet, en prenant toutes les précautions que j'ai indiquées en parlant des moyens employés pour faire la pesée dans le vide. Après avoir pesé le ballon vide d'air d'abord, et ensuite vide d'air, mais contenant du chlorate de potasse séché, équilibré dans les deux cas avec un vase fermé de même volume, j'enlève la coiffe de caoutchouc et je la place et la conserve dans le vide avec le fil métallique aplati qui sert de ligature.

D'un autre côté, je monte un appareil fournissant de l'acide chlorhydrique pur; à cet effet, je dégage, à l'aide de l'acide sulfurique, le gaz acide chlorhydrique de l'acide chlorhydrique liquide, concentré et dépouillé d'acide sulfureux. Pour plus de sûreté, je lave le gaz en le faisant passer au travers de deux flacons de Woulf contenant de l'acide chlorhydrique pur. Je mets ensuite l'appareil à dé-

gagement d'acide chlorhydrique en communication avec le ballon, dans lequel j'ai versé, avant d'y mettre le bouchon, une centaine de centimètres cubes d'eau absolument pure. A cet effet, j'engage, dans une des ouvertures du bouchon de verre, un long tube de verre dur descendant jusque dans la panse du ballon, qui est incliné de manière que le col soit presque horizontal.

Ce tube est engagé, par son extrémité opposée, dans un tuyau de caoutchouc adapté au tube de dégagement d'acide chlorhydrique. Dans l'autre ouverture du bouchon troué, j'engage un tube qui se rend jusqu'à la moitié du col du ballon. La partie de ce dernier tube qui sort du ballon est doublement recourbée, et munie de deux fortes boules faisant l'office de flacons laveurs. Tous les gaz qui sortent du ballon doivent traverser le liquide renfermé dans les boules, avant de se rendre dans un flacon de Woulf, contenant de l'eau pure et destiné encore à retenir les traces de chlorure que le premier système de condensation aurait pu laisser échapper. A ce flacon de Woulf était adapté un tube conduisant les gaz dans une bonne cheminée.

Après avoir entouré de glace toute la panse du ballon, je dégage de l'acide chlorhydrique. Le chlorate de potasse baigné d'eau est immédiatement attaqué avec dégagement de chlore et même d'acide chloreux, qui sortent du ballon par le second tube, en traversant le liquide contenu dans les boules dont il est muni. Si le dégagement d'acide chlorhydrique est rapide, la température s'élève trop dans le ballon, malgré la glace qui l'entoure, et l'acide chloreux qui prend naissance détone en venant en présence de l'acide chlorhydrique. Cet accident m'est arrivé dans une expérience et a détruit l'appareil. Si, au contraire, l'acide chlorhydrique pénètre trop lentement dans le ballon, il

se forme de l'hydrate de chlore qui enveloppe le chlorate et rend l'expérience presque interminable. Pour éviter à la fois ces deux inconvénients, j'ai opéré, dans les deux dernières analyses, la décomposition du chlorate sur le sel préalablement fondu. J'avais pesé le sel avant la fusion; je l'ai pesé après, et j'ai pu constater que *le chlorate de potasse peut être fondu et maintenu en fusion sans perdre de l'oxygène.* Le chlorate de potasse fondu et couvert d'eau se décompose par l'acide chlorhydrique toujours amené en excès, sans produire sensiblement du gaz acide chloreux. J'ai pu décomposer en cinq ou six heures de temps de cent à cent cinquante grammes de chlorate, sans apercevoir dans le ballon les vapeurs blanches que produit toujours la présence simultanée de l'acide chlorhydrique et de l'acide chloreux. Lorsque tout le chlorate de potasse est décomposé, ce que l'on remarque immédiatement à la décoloration de l'atmosphère du ballon, j'interromps le courant, j'enlève l'eau glacée, je la remplace par de l'eau de plus en plus chaude; enfin, je débouche le ballon et j'y faits couler tout le liquide contenu dans les boules du tube à dégagement; je procède ensuite à l'évaporation de tout le liquide du ballon. Dans aucune des trois expériences que j'ai faites par ce procédé, la quantité de liquide n'a pas été suffisante pour dissoudre à 0° la moitié de chlorure de potassium produit.

Le ballon étant convenablement incliné, j'engage son col dans un ballon de verre dur, et je le chauffe à une temtempérature voisine, mais cependant toujours au-dessous du point d'ébullition du liquide qu'il renferme. L'évaporation du liquide et la dessiccation du chlorure étant opérées, le chlorure restant retient de l'acide chlorhydrique qu'on ne saurait en éliminer sans fondre le chlorure, ce

qui est une opération impossible dans un vase de verre, même réfractaire. M. Penny avait déjà constaté la présence de l'acide chlorhydrique dans ce cas.

Pour éliminer cet acide, j'ai eu recours à l'artifice suivant : j'ai ajouté au chlorure une petite quantité de chlorate de potasse soigneusement séché et pesé (un à cinq grammes), et puis j'ai versé de l'eau absolument pure sur la masse. J'ai évaporé de nouveau tout le liquide. Pendant l'évaporation, il s'est dégagé une odeur sensible de chlore. Le ballon a été placé ensuite dans un bain de magnésie et porté à une température élevée. Le chlorate contenu dans le chlorure a été détruit avec dégagement d'oxygène, et il est resté du chlorure de potassium pur, incolore, tout à fait neutre.

Pendant que le ballon se trouvait dans le bain de magnésie, j'ai adapté la fermeture de caoutchouc, et après son refroidissement complet, j'y ai opéré le vide.

L'eau de lavage contenue dans le flacon de Woulf a été évaporée au bain-marie, dans une petite capsule de porcelaine, et a laissé un résidu qui, étant desséché, a pesé $0^{gr},0038$, consistant en une matière jaune que la chaleur et l'air ont complétement détruite. Il n'y avait donc pas eu de chlorure entraîné.

Le liquide, obtenu par l'évaporation du chlorure du ballon, ayant été évaporé à siccité, n'a laissé dans aucune des trois expériences de trace de chlorure. Aussi, quoi qu'on en ait dit, je suis convaincu qu'on peut évaporer la solution des chlorures alcalins sans entraîner avec la vapeür d'eau la moindre trace de ces composés.

Les trois analyses que j'ai faites par cette méthode s'accordent très-bien entre elles, et le résultat se confond avec celui obtenu par la calcination du chlorate de potasse.

ANALYSES DU CHLORATE DE POTASSE.

Première série.

Quantité d'oxygène dégagée du chlorate par l'action de la chaleur.

Nos D'ORDRE.	Poids apparent du chlorate.	Poids du chlorate réduit au vide.	Poids apparent de l'oxygène dégagé.	Poids de l'oxygène réduit au vide.	Poids du chlore fixé sur l'argent.	Poids de l'oxygène correspondant au chlore fixé.	Poids de l'oxygène corrigé.	Oxygène dégagé par 100,000 de chlorate.	Chorure de potassium produit par 100,000 de chlorate.
I.	gr. 69,8835	gr. 69,8730	gr. 27,3735	gr. 27,3694	gr. 0,0075	gr. 0,0068	gr. 27,3636	39,1620	60,8360
II.	82,1385	82,1260	32,1745	32,1697	0,0110	0,0085	32,1612	39,1605	60,8395
III.	86,5140	86,5010	33,8775	33,8725	0,0025	0,0020	32,8705	39,1560	60,8440
IV.	132,9430	132,9230	52,0570	32,0492	0,0085	0,0060	52,0430	39,1527	60,8473
V.	127,2315	127,2125	49,8205	49,8130	0,0036	0,0028	49,8102	39,1550	60,8450
							MOYENNE.	39,1572	60,8428

ANALYSES DU CHLORATE DE POTASSE.

Seconde série.

Quantité d'oxygène enlevée par l'action de l'acide chlorhydrique.

N[os] D'ORDRE.	Poids apparent du chlorate.	Poids du chlorate réduit au vide.	Poids du chlorate supplémentaire.	Poids réel du chlorate employé.	Poids apparent de l'oxygène enlevé.	Poids réel de l'oxygène enlevé.	Oxygène enlevé à 100,000 de chlorate.	Chlorure de potassium produit par 100,000 de chlorate.
VI.	gr. 58,7360	gr. 58,727	gr. 1,000	gr. 59,727	gr. 23,3865	gr. 23,3850	39,150	60,850
VII.	90,8810	90,7975	5,000	95,7975	37,5075	37,5020	39,147	60,853
VIII.	142,3390	142,318	5,000	147,318	57,6925	57,6840	39,156	60,844
					Moyenne.		39,1510	60,8490
					Moyenne générale.		39,1540	60,8460

ANALYSE DU SULFATE D'ARGENT.

J'ai tenté de faire la synthèse du sulfate d'argent, mais j'ai dû renoncer à ce projet, à cause de l'entraînement de l'argent lorsque j'opérais la dissolution du métal dans un vase de platine, et de l'impossibilité d'achever la dessiccation du sulfate dans un vase de platine, lorsque j'exécutais la dissolution de l'argent dans un ballon de verre de Bohême, comme je l'avais fait pour le sulfate de plomb. J'ai donc dû me borner à faire son analyse, qui n'a pu porter que sur son contenu en argent. J'ai déterminé ce contenu en réduisant le sulfate d'argent par l'hydrogène, comme M. Struve l'avait déjà fait.

J'ai employé, dans ces expériences, trois échantillons de sulfate d'argent. J'ai obtenu l'un en versant dans de l'acide sulfurique dilué et bouillant dans un vase de platine, une solution d'azotate d'argent pur. Le liquide étant refroidi, l'eau mère a été soutirée et remplacée à trois reprises par de l'eau acidulée par de l'acide sulfurique, et le tout a été porté chaque fois à l'ébullition et maintenu à cette température pendant une demi-heure. Le sulfate d'argent déposé par le refroidissement a été lavé ensuite par de l'eau froide, jusqu'à ce que l'eau de lavage fût complétement neutre. Avant de m'en servir pour l'expérience, je l'ai desséché vers 350° dans un courant d'air sec dépouillé de toute matière organique par son passage au travers d'un tube de verre rempli d'oxyde de cuivre chauffé au rouge. A cet effet, je l'ai chauffé dans un dessiccateur de M. Liebig, placé dans un bain de chlorure de zinc.

Pour me procurer le deuxième échantillon de sel, j'ai

attaqué directement, dans une chaudière de platine, de l'acide sulfurique concentré et pur par de l'argent, préparé par le sucre de lait, et dans lequel il m'avait été impossible de découvrir des traces de matières étrangères. Lorsque tout l'argent eût été transformé en sulfate, j'ai chassé autant que possible par la chaleur tout l'acide en excès.

Après le refroidissement du vase, j'ai lavé le sel à l'eau, afin d'enlever la dernière trace d'acide sulfurique échappé à l'action de la chaleur. Puis je l'ai chauffé dans le vase de platine même, bien au delà du point d'ébullition de l'acide sulfurique. Je l'ai introduit ensuite, tout chaud, dans un flacon bouché à l'émeri, préalablement chauffé et séché. Avant de m'en servir pour l'analyse, je l'ai encore chauffé, dans le tube même, au delà du point d'ébullition de l'acide sulfurique.

Le sulfate d'argent est d'une stabilité extrême. Quoiqu'il faille presque la température rouge sombre pour le fondre, on peut le liquéfier sans lui faire perdre sensiblement de son poids, pourvu que l'*opération se passe à l'abri des poussières organiques de l'air et dans un vase de platine;* car un vase de verre est attaqué par le sulfate d'argent fondu.

Deux cent cinquante grammes de sulfate d'argent, obtenu par cette dernière méthode, ont été dissous à l'ébullition dans les eaux de lavage du sel, acidulées par l'acide sulfurique. Après un refroidissement lent du liquide, le sel s'en est séparé sous la forme de prismes volumineux, incolores, limpides comme de l'eau. Un de ces cristaux pesait 11gr.800. Ces prismes chauffés vers 300° décrépitent assez fortement. On peut ensuite les chauffer au delà du point d'ébullition de l'acide sulfurique et même les fondre, sans faire perdre au sulfate sensiblement de son poids.

Le sulfate d'argent, préparé par l'action de l'acide sulfu-

rique sur l'azotate d'argent, et par l'action de ce métal sur l'acide sulfurique concentré, se présente sous la forme d'une poudre cristalline d'un blanc éblouissant, lors même qu'il a été chauffé à 350°, pourvu qu'on se soit servi, lors de sa dessiccation, d'un courant d'air complétement privé de matière organique. Sans cette précaution, il acquiert dans le dessiccateur une *teinte verte d'abord, puis violacée;* dans ce cas, en se dissolvant dans l'eau, il laisse un résidu noirâtre, qui devient blanc d'argent par une chaleur rouge.

Son état pulvérulent m'a forcé de le peser dans le vide.

Voici comment je m'y suis pris pour effectuer le dosage de l'argent à l'aide de l'action de l'hydrogène : j'ai pris un tube de verre de Bohême de dix-huit millimètres de diamètre sur septante-cinq centimètres de longueur, et effilé par un bout. Après l'avoir séché à une température élevée, je l'ai introduit dans un grand tube à peser dans le vide, et j'ai fait le vide dans le système que j'ai équilibré avec un autre grand tube identique au premier, quant à son volume extérieur et à la nature de sa surface. J'ai mis en même temps des poids égaux suffisants sur les plateaux opposés de la balance.

J'ai rempli ensuite le tube de verre de Bohême, aux deux tiers, de sulfate d'argent desséché, en faisant en sorte de laisser vide le tiers de la capacité du tube du côté de la pointe effilée. Après avoir chauffé encore dans un courant d'air sec et pur le sulfate d'argent renfermé dans le tube, j'ai immédiatement introduit celui-ci dans le système à peser dans le vide, et j'ai éliminé tout l'air. Le refroidissement étant complet, je l'ai pesé.

J'ai mis enfin le tube à sulfate d'argent en communication avec un grand appareil à dégagement d'hydrogène pur et sec. Pour obtenir ce gaz, j'ai pris toutes les précau-

tions indiquées par M. Dumas, dans son mémoire sur la synthèse de l'eau, sauf que je me suis servi de potasse caustique fondue comme matière desséchante, voulant prévenir ainsi la présence de traces d'acide sulfureux dans l'hydrogène.

Ce tube reposait dans une gaîne de tôle remplie entièrement de magnésie et très-légèrement inclinée du côté de l'extrémité effilée qui pénétrait dans un grand récipient vide. Lorsque l'appareil était complétement rempli d'hydrogène, je chauffais, vers la température de l'ébullition de l'acide sulfurique, la partie de la gaîne correspondant à la portion vide du tube. Ensuite, j'élevais doucement la température de la partie du tube contenant du sulfate d'argent; lorsque j'ai vu commencer la réduction du sel, j'ai fait tous mes efforts pour maintenir la température stationnaire, afin d'éviter l'attaque du verre et la volatilisation de l'argent. La décomposition du sulfate d'argent se fait avec une netteté et une régularité extrêmes : c'est une véritable substitution de l'hydrogène à l'argent. En effet, si on maintient la température suffisamment basse, il se produit seulement de l'argent et de l'acide sulfurique qui descend à cause de l'inclinaison du tube : à peine sent-on des traces d'acide sulfureux. A mesure que le sulfate d'argent se réduit, la quantité d'acide sulfurique produite devient suffisamment grande pour arriver à la partie du tube chauffée au point d'ébullition de cet acide. Là, il est réduit, par l'excès d'hydrogène dégagé, en acide sulfureux et en eau, ou en soufre et en eau. L'acide sulfurique a été le seul produit que j'ai vu se développer, lorsque l'action de l'hydrogène sur le sulfate d'argent a eu lieu à une basse température. Quand la température était plus élevée, il se produisait d'abord de l'eau et du sulfure d'argent, et ensuite

de l'argent métallique et de l'acide sulfhydrique. Dans toutes les déterminations dont je donne ci-dessous les résultats, j'ai fait tous mes efforts pour éviter la formation du sulfure d'argent et la production subséquente de l'acide sulfhydrique. Néanmoins, j'ai toujours remarqué la présence de l'acide sulfhydrique à la fin de toutes les réductions, lorsque le tube était chauffé au rouge très-sombre dans le courant d'hydrogène. Je n'ai même cessé le courant que lorsqu'un papier imprégné d'un sel de plomb, placé devant le tube de dégagement de l'hydrogène, ne décelait plus la moindre trace d'hydrogène sulfuré. Dans toutes ces déterminations, l'argent résidu était sous forme spongieuse, d'un blanc mat. Afin d'être bien certain de l'absence de toute trace de sulfure d'argent dans le métal, j'ai fait passer au travers du tube chauffé au rouge sombre un courant d'air destiné à brûler le soufre; dans une seule expérience, j'ai senti une odeur sulfureuse. Quand l'opération était terminée, le commencement de la partie du tube vide où se faisait la réduction de l'acide sulfurique en acide sulfureux et en eau, était enduit d'un miroir d'argent, provenant de l'argent entraîné à l'état de sulfate par l'acide sulfurique. Mais il est resté toujours au moins douze à quinze centimètres du tube ne présentant pas la moindre trace de dépôt métallique. L'eau acide, condensée dans le grand récipient en communication avec le tube, renfermait des traces d'argent, mais trop petites pour être dosées.

La pesée de l'argent ayant eu lieu, j'ai toujours dissous le métal dans l'acide azotique dilué, pour m'assurer de la présence du sulfure d'argent.

Je n'en ai trouvé dans aucune expérience.

Pour rendre le contrôle complet, j'ai lavé et séché par-

faitement le tube dans lequel j'avais opéré une réduction, et, l'ayant pesé de nouveau dans le vide, j'ai retrouvé son poids primitif, à $0^{gr},002$ près, en *moins*.

Le sulfate d'argent employé dans la première série provenait de l'action de l'acide sulfurique sur l'azotate d'argent. Le sel employé dans la deuxième série a été préparé par l'action directe de l'argent sur l'acide sulfurique. Enfin, pour la troisième série, j'ai mis en expérience le sulfate obtenu en faisant cristalliser le sel précédent dans l'eau acidulée par l'acide sulfurique.

Analyses du sulfate d'argent.

Nos D'ORDRE.	Poids apparent du sulfate d'argent.	Poids réel du sulfate d'argent.	Poids apparent de l'argent.	Poids réel de l'argent.	100,000 de sulfate d'argent ont fourni argent métallique :
			PREMIÈRE SÉRIE.		
I.	gr. 72,141	gr. 72,137	gr. 49,922	gr. 49,919	69,200
II.	60,2545	60,251	41,6945	41,692	69,197
			DEUXIÈME SÉRIE.		
III.	81,028	81,023	56,074	56,071	69,204
IV.	83,120	83,115	57,5265	57,523	69,209
			TROISIÈME SÉRIE.		
V.	55,7195	55,716	38,5615	38,5595	69,207
VI.	63,926	63,922	44,238	44,2355	69,202
				MOYENNE.	69,203

CONCLUSION.

En partant de la loi de Prout, on a les poids atomiques suivants pour les *sept* corps simples que j'ai soumis à l'expérience :

Chlore	35.5
Soufre	16.0
Azote	14.0
Argent	108.0
Potassium	39.0
Sodium	23.0
Plomb	103.5

Afin de mettre chacun à même de juger si l'hypothèse du docteur Prout est conforme ou non à l'expérience, je vais mettre en parallèle les rapports proportionnels résultant de mes déterminations avec ceux qui dérivent des valeurs calculées d'après cette hypothèse :

D'après l'expérience, le rapport proportionnel	*D'après l'hypothèse du docteur Prout, le rapport proportionnel*
Entre l'argent et le chlore	
Est au minimum = 100,000 : 32.841	
— au maximum = 100,000 : 32.850	est comme 100,000 : 32.870
— en moyenne = 100,000 : 32.8445	
Entre l'argent et le soufre	
— au minimum = 100,000 : 14.849	
— au maximum = 100,000 : 14.854	est comme 100,000 : 14.814
— en moyenne = 100,000 : 14.852	
Entre l'argent et l'azotate d'argent	
— au minimum = 100,000 : 157.463	
— au maximum = 100,000 : 157.481	est comme 100,000 : 157.404
— en moyenne = 100,000 : 157.473	

Entre l'argent et le chlorure de potassium

Est au minimum	= 100,000 : 69.099	
— au maximum	= 100,000 : 69.107	est comme 100,000 : 68.981
— en moyenne	= 100,000 : 69.103	

Entre l'argent et le chlorure de sodium

— au minimum	= 100,000 : 54.206	
— au maximum	= 100,000 : 54.209	est comme 100,000 : 54.166
— en moyenne	= 100,000 : 54.2078	

Entre l'argent et le chlorure d'ammonium

— au minimum	= 100,000 : 49.590	
— au maximum	= 100,000 : 49.600	est comme 100,000 : 49.537
— en moyenne	= 100,000 : 49.5944	

Entre l'azotate d'argent et le chlorure de potassium

— au minimum	= 100,000 : 43.864	
— au maximum	= 100,000 : 43.885	est comme 100,000 : 43.823
— en moyenne	= 100,000 : 43.878	

Entre l'azotate d'argent et le chlorure d'ammonium

— au minimum	= 100,000 : 31.486	
— au maximum	= 100,000 : 31.490	est comme 100,000 : 31.470
— en moyenne	= 100,000 : 31.488	

Entre le plomb et l'azotate de plomb

— au minimum	= 100,000 : 159.959	
— au maximum	= 100,000 : 159.982	est comme 100,000 : 159.903
— en moyenne	= 100,000 : 159 969	

Entre le plomb et le sulfate de plomb

— au minimum	= 100,000 : 146.419	
— au maximum	= 100,000 : 146.443	est comme 100,000 : 146.376
— en moyenne	= 100,000 : 156.427	

Entre le chlorate de potasse et le chlorure de potassium

— au minimum	= 100,000 : 60.838	
— au maximum	= 100,000 : 60.853	est comme 100,000 : 60.8163
— en moyenne	= 100,000 : 60.846	

Entre le sulfate d'argent et l'argent

— au minimum	= 100,000 : 69.197	
— au maximum	= 100,000 : 69.209	est comme 100,000 : 69.230
— en moyenne	= 100,000 : 69.203	

On observe donc que, si l'on en excepte les rapports proportionnels entre l'argent et le chlore, l'argent et le sulfate d'argent, il y a partout une *différence en plus* entre l'expérience et les chiffres calculés d'après l'hypothèse du docteur Prout.

Cette différence en plus est en moyenne :

Pour le *sulfure d'argent* $\frac{38}{14814}$, ou huit fois plus forte que celle qui existe entre le *minimum* et le *maximum;*

Pour l'*azotate d'argent* $\frac{71}{157404}$, ou quatre fois plus forte que celle qui existe entre le *minimum* et le *maximum;*

Pour l'*argent* et le *chlorure de potassium* $\frac{122}{68981}$, ou treize fois et demie plus forte que celle qui existe entre le *minimum* et le *maximum;*

Pour l'*argent* et le *chlorure de sodium* $\frac{42}{54166}$, ou quatorze fois plus forte que celle qui existe entre le *minimum* et le *maximum;*

Pour l'*argent* et le *chlorure d'ammonium* $\frac{57}{49537}$, ou six fois plus forte que celle qui existe entre le *minimum* et le *maximum;*

Pour l'*azotate d'argent* et le *chlorure de potassium* $\frac{55}{43823}$, ou trois fois plus forte que celle qui existe entre le *minimum* et le *maximum;*

Pour l'*azotate d'argent* et le *chlorure d'ammonium* $\frac{18}{31470}$, ou six fois plus forte que celle qui existe entre le *minimum* et le *maximum;*

Pour l'*azotate de plomb* $\frac{66}{159903}$, ou trois fois plus forte que celle qui existe entre le *minimum* et le *maximum* des deux expériences;

Pour le *sulfate de plomb* $\frac{51}{146376}$, ou deux fois plus forte que celle qui existe entre le *minimum* et le *maximum.*

Il m'est impossible de faire ressortir, dans ce résumé, l'importance ou la valeur de toutes ces différences, qui

sont fortes dans certains cas, mais paraissent minimes dans d'autres.

Je vais discuter le résultat de la détermination de cinq corps. A la vérité, il suffirait de démontrer que la loi de Prout ne s'applique pas à deux éléments pour renverser l'hypothèse. Ces cinq corps sont l'argent, l'azotate d'argent, le chlorure de potassium, le chlorure de sodium et le chlorure d'ammonium.

D'après l'hypothèse du docteur Prout, le rapport proportionnel entre l'argent et le chlorure de potassium est comme

100,000 : 68,981.

J'ai trouvé qu'il est comme

100,000 : 69,103.

M. de Marignac a fait cette détermination avant moi (1). En réduisant ses résultats au vide, il a trouvé que

100,000 d'argent	= 69,105	de chlorure de potassium.
	= 69,077	
	= 69,0995	
	= 69,1027	
	= 69,0995	
Moyenne	= 69,098	de chlorure de potassium.

Si j'élimine la deuxième expérience, qui est évidemment affectée d'une erreur accidentelle, on a pour moyenne des cinq expériences 69,102, qui ne diffère que d'un cent millième du résultat de mes vingt-cinq déterminations.

Examinons maintenant quelles sont les causes qui peu-

(1) *Bibliothèque universelle de Genève*, t. XLVI, p. 352.

vent fausser l'exactitude de ce résultat? D'un côté, c'est le moyen de procéder à la détermination; et, de l'autre côté, ce sont les impuretés des matières mises en expérience. La méthode de Gay-Lussac peut renfermer une cause constante d'erreur; cependant, convenablement appliquée, elle permet de constater, dans un litre de liquide, la présence d'un vingtième de milligramme d'argent, qui n'est que la quatre-vingt millième partie du poids de l'argent que j'ai employé dans une expérience. Après l'emploi que les ateliers d'essai des hôtels des Monnaies font de cette méthode, depuis plus d'un quart de siècle, on peut, me semble-t-il, être complétement rassuré sur les résultats qu'elle fournit. Si donc il y a cause d'erreur, on doit la chercher dans l'existence constante d'impuretés dans les matières. Les détails dans lesquels je suis entré pour exposer les procédés à l'aide desquels je me suis procuré les matériaux, permettent de juger des efforts considérables que j'ai faits pour garantir leur pureté. Pour obtenir du chlorure de potassium, j'ai mis en œuvre toutes les forces que l'état actuel de la science nous permet d'appliquer à la préparation des matières dans leur plus grand état de pureté.

La concordance si extraordinairement grande entre les résultats fournis par des chlorures d'origines très-différentes et produits à l'aide de moyens diamétralement opposés, cette concordance, dis-je, témoigne mieux que tous les raisonnements possibles de leur pureté, si difficile, du reste, à garantir. D'ailleurs, l'accord que l'on observe entre mes déterminations et celles de M. de Marignac en est une preuve nouvelle.

Ce que je viens de dire du chlorure de potassium est applicable au chlorure de sodium.

Les impuretés qui, contre toute probabilité, pourraient se trouver dans ces deux chlorures, élèveraient le rapport proportionnel. Mais, en ne niant pas la possibilité de l'existence, dans ces corps, d'une matière étrangère *inconnue,* il n'y a pas de chimiste qui, après avoir examiné avec attention tous les moyens que j'ai employés pour me les procurer, oserait prétendre que la différence énorme et constante observée par M. de Marignac et par moi, entre le calcul et l'expérience, puisse être attribuée à la présence d'une matière étrangère *connue.*

D'après les procédés employés pour me procurer le chlorure d'ammonium, il est impossible qu'il se soit trouvé dans certains échantillons de ce corps, mis en expérience, des matières étrangères à la composition du sel ammoniac lui-même. Quoique j'aie tout fait pour éviter un excès d'acide chlorhydrique ou d'ammoniaque, il se peut que certains échantillons aient contenu un très-petit excès d'acide; mais la présence de ce dernier corps doit diminuer le rapport proportionnel, et toutes mes expériences conduisent à un nombre proportionnel plus élevé pour le chlorure d'ammonium.

J'ajouterai que si l'existence de matières étrangères *inconnues* doit augmenter le nombre proportionnel des chlorures de potassium et de sodium, la présence possible et même probable de corps étrangers dans l'argent doit diminuer ce rapport : les effets se produisent en sens inverse, et les chances de l'augmentation sont au moins réduites de moitié.

Examinons maintenant s'il y a moyen de concilier mes synthèses de l'azotate d'argent avec la loi de Prout. J'ai démontré que 100,000 de ce métal produisent en moyenne 157,473 de ce sel au lieu de 157,404. Il y a donc $\frac{1}{2281}$me de

plus que ne l'exige le principe de Prout. On pourrait prétendre que cet excès de poids est dû à de l'acide azotique ou à de l'eau retenue par l'azotate fondu. Je rappellerai d'abord que j'ai constaté la neutralité du sel obtenu dans mes expériences, et l'absence de tension, lorsque je l'ai fondu dans le vide. Cette objection tombe d'ailleurs devant le contrôle direct auquel j'ai soumis l'azotate d'argent lui-même, en déterminant son rapport proportionnel en fonction du chlorure de potassium. D'après la loi de Prout, ce rapport est comme 100,000 : 43,823.

Or, j'ai trouvé pour moyenne de trois séries d'expériences, que ce rapport est comme 100,000 : 43,878. M. de Marignac (1) avait déjà obtenu le même rapport pour une moyenne de deux séries de déterminations. Mais en combinant le résultat de mes synthèses de l'azotate d'argent avec le résultat de mes déterminations du nombre proportionnel entre l'argent et le chlorure de potassium, j'arrive à cette conséquence que 100,000 d'azotate d'argent équivalent à 43,883 de chlorure alcalin, chiffre qui se confond avec celui que j'ai trouvé par l'expérience. Il y a donc accord parfait entre les synthèses de l'azotate d'argent et les déterminations du rapport proportionnel entre ce sel et le chlorure de potassium, et désaccord complet avec les chiffres calculés pour les trois corps d'après le principe de Prout. La composition de l'azotate d'argent, soit qu'on la détermine par la synthèse, soit qu'on l'établisse d'après son rapport proportionnel en fonction d'un chlorure connu, est donc incompatible avec le principe de Prout. Il en résulte, de toute nécessité, que

---

(1) *Bibliothèque universelle de Genève*, t. XLVI, p. 365.

parmi les éléments constitutifs de ce corps, deux au moins, l'azote et l'argent, n'obéissent pas à ce principe.

S'il est radicalement impossible de concilier l'hypothèse du docteur Prout avec les rapports de poids que l'azote, l'argent, les chlorures de potassium, de sodium et d'ammonium présentent entre eux, il n'y a pas de raison pour l'admettre, en ce qui concerne le chlore, le soufre, le plomb, lors même que les nombreuses déterminations consignées dans ce travail ne prouveraient pas d'une manière évidente, certaine, que ces corps n'obéissent pas davantage à la loi de Prout.

Pour finir cette exposition, si longue déjà, il me reste à faire connaître la valeur des poids atomiques qui dérivent de mes recherches :

Par la calcination du chlorate de potasse, j'ai trouvé que 100,000 de sel fournissent en moyenne : oxygène.	39.157
Par l'action de l'acide chlorhydrique, j'ai trouvé le contenu en moyenne	39.151
La moyenne des deux résultats est	39.154
Berzelius a trouvé, en moyenne	39.150
M. Pelouze a obtenu, en moyenne	39.156
M. de Marignac a obtenu, en moyenne.	39.161
L'oxygène étant représenté par	8
Le chlorure de potassium devient	74.59
Et le poids atomique de l'argent	107.943
— du chlore, d'après mes expériences . .	35.46
— — d'après celles de M. de Marignac.	35.468
— du potassium.	39.13
— du sodium	23.05
— de l'ammonium	18.06
— de l'azote (déduit de la synthèse de l'azotate d'argent)	14.041
— du soufre	16.0371
— du plomb (synthèse du sulfate de plomb).	103.453
— du plomb (synthèse de l'azotate desséché dans le vide à 155°).	103.460

En jetant les yeux sur les poids atomiques de l'ammonium et de l'azote, on s'aperçoit qu'ils diffèrent de 4,02 au lieu de 4,00. Il en résulte indubitablement, ou que mes synthèses de l'azotate d'argent sont inexactes, et que la quantité de ce sel produit par l'argent métallique est un peu plus élevée que je ne l'ai trouvée, ce qui m'éloigne encore davantage de la loi de Prout, ou bien que le poids atomique de l'hydrogène lui-même est en erreur de $\frac{5}{1000}^{me}$ ou $\frac{1}{200}^{me}$ de sa valeur.

L'ensemble de mes recherches me porte à croire que l'erreur existe plutôt sur le poids atomique de l'hydrogène que sur celui de l'azote.

Si ce fait, sur lequel j'attire, sous toute réserve, l'attention des chimistes, est exact, ce que je compte rechercher bientôt, en reprenant la synthèse de l'eau par une méthode nouvelle, il en résultera que la base sur laquelle le docteur Prout avait établi sa loi, manque elle-même de fondement.

Quoi qu'il en soit du doute que je soulève à l'égard de l'exactitude du poids atomique de l'hydrogène représenté par 1, l'oxygène étant 8, il ne peut rester aucun doute concernant le principe lui-même. Je termine donc en disant : aussi longtemps que, pour l'établissement des lois qui régissent la matière, on veut s'en tenir à l'expérience, on doit considérer la loi de Prout comme une pure illusion, et regarder les corps indécomposables de notre globe comme des êtres distincts n'ayant aucun rapport simple de poids entre eux. L'analogie incontestable de propriétés, qu'on observe dans certains des éléments, doit être cherchée dans d'autres causes que celles qui dérivent du rapport de poids de leurs masses agissantes.

